

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-086707**

(43)Date of publication of application : **26.03.2002**

---

(51)Int.Cl. B41J 2/01

B41M 5/00

C09D 11/00

---

(21)Application number : **2001-188702** (71)Applicant : **CANON INC**

(22)Date of filing : **21.06.2001** (72)Inventor : **FUJIMOTO YASUNARI  
KOITABASHI NORIFUMI  
TSUBOI HITOSHI**

---

(30)Priority

Priority number : **2000187016** Priority date : **21.06.2000** Priority country : **JP**

---

## (54) APPARATUS AND METHOD FOR INK JET PRINTING

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet printing apparatus and an ink jet printing method for obtaining higher quality prints by utilizing an ink jet printing/recording technique with the use of a pigment ink and a processing liquid.

SOLUTION: According to one embodiment, the ink jet printing apparatus is constituted including an ink discharge part for applying the ink including a pigment in a water medium in a dispersion state to a printing medium, a processing liquid discharge part for applying the processing liquid which reacts with the ink, and a control means for applying the processing liquid after applying the ink to the printing medium. The control means controls so that an operation of applying the processing liquid after the application of the ink is included at least during a recording operation.

---

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]An ink discharge part which gives ink which includes paints by a dispersion state in an aqueous medium to a print medium.

A control means for giving this treating solution after grant of a treating solution discharge part which gives a treating solution reacted to this ink, and this ink to this print medium.

Are the above the ink jet printing device which it had, and this ink, An aqueous medium, the 1st paints, the 2nd paints, and a polymers dispersing agent are included, Said 1st paints are self-distributed paints with which at least one anionic group is combined with the surface of these 1st paints via direct or other atom groups, These 2nd paints are paints which this aqueous medium can be made to distribute with this polymers

dispersing agent, This polymers dispersing agent is either [ which is combined with the surface of the 1st paints / at least ] a polymers dispersing agent of a basis and like-pole nature, or a nonionic polymers dispersing agent, When it is given including either [ at least ] a polyvalent metal positive ion or its salt so that this treating solution and this ink may touch by a liquid state on a print medium, this treating solution, Make at least one [ which is contained in this ink ] paints condense, and said control means receives each of said ink discharge part and said treating solution discharge part, It is characterized by being what performs control with which said ink and said treating solution are independently given to a print medium, and this ink and this treating solution are liquefied respectively, and are mixed in this print medium from these discharge parts.

[Claim 2]An ink discharge part which gives ink which includes paints by a dispersion state in an aqueous medium to a print medium.

A control means for giving this treating solution after grant of a treating solution discharge part which gives a treating solution reacted to this ink, and this ink to this print medium.

Are the above the ink jet printing device which it had, and this ink, An aqueous medium, the 1st paints, the 2nd paints, and a polymers dispersing agent are included, Said 1st paints are self-distributed paints with which at least one anionic group is combined with the surface of these 1st paints via direct or other atom groups, These 2nd paints are paints which this aqueous medium can be made to distribute with this polymers dispersing agent, This polymers dispersing agent is either [ which is combined with the surface of the 1st paints / at least ] a polymers dispersing agent of a basis and like-pole nature, or a nonionic polymers dispersing agent, When it is given including either [ at least ] a polyvalent metal positive ion or its salt so that this treating solution and this ink may touch by a liquid state on a print medium, this treating solution, Make at least one [ which is contained in this ink ] paints condense, and said control means, Said ink discharge part and said treating solution discharge part receive, respectively, and said ink and said treating solution are independently given to said print medium from these discharge parts, It is characterized by being what performs control which this ink and this treating solution are liquefied respectively in this print medium, and it is made to be mixed, and is liquefied and mixes said ink further to the mixed state in the shape of these liquid.

[Claim 3]An ink discharge part which gives ink which includes paints by a dispersion state in an aqueous medium to a print medium, comprising, An ink jet printing device which has a treating solution discharge part which gives a treating solution reacted to this ink, and a control means for giving this treating solution after grant of this ink.

This ink is an aqueous medium.

The 1st paints.

The 2nd paints.

Said 1st paints are self-distributed paints with which at least one anionic group is combined with the surface of these 1st paints via direct or other atom groups including a polymers dispersing agent, These 2nd paints are paints which this aqueous medium can be made to distribute with this polymers dispersing agent, This polymers dispersing agent is either [ which is combined with the surface of the 1st paints / at least ] a polymers dispersing agent of a basis and like-pole nature, or a nonionic polymers dispersing agent, When it is given including either [ at least ] a polyvalent metal positive ion or its salt so that this treating solution and this ink may touch by a liquid state on a print medium, this treating solution, It is a thing which makes at least one [ which is contained in this ink ] paints condense, An arrangement means of a discharge

part in which it has at least one pigment ink discharge part where said ink discharge part carries out the regurgitation of this ink, and said control means allocates this pigment ink discharge part and said treating solution discharge part by position relations, A regurgitation control means which performs control which makes this ink and this treating solution breathe out, respectively, and mixes this ink and this treating solution in a print medium from each discharge part while moving relatively each discharge part and a print medium which are allocated by this arrangement means.

[Claim 4]The ink jet printing device:-COOM according to any one of claims 1 to 3 which is at least one chosen from anionic groups which said anionic group shows below, -  $\text{SO}_3\text{M}$ , - $\text{PO}_3\text{HM}$ , and - $\text{PO}_3\text{M}_2$  (here, such M expresses a hydrogen atom, an alkaline metal, ammonium, or organic ammonium independently, respectively).

[Claim 5]The ink jet printing device according to any one of claims 1 to 3 which is a naphthylene group which may have a phenylene group in which an atom group besides the above may have an alkylene group of the carbon numbers 1-12, and a substituent, or a substituent.

[Claim 6]The ink jet printing device according to any one of claims 1 to 3 whose not less than about 80% of particles of said 1st paints are the particle diameter of 0.05-0.3 micrometer.

[Claim 7]The ink jet printing device according to claim 6 whose not less than about 80% of particles of said 1st paints are the particle diameter of 0.1-0.25 micrometer.

[Claim 8]The ink jet printing device according to any one of claims 1 to 3 currently distributed when said 2nd paints adsorb a polymers dispersing agent on the surface.

[Claim 9]The ink jet printing device according to any one of claims 1 to 3 in which said polymers dispersing agent is either [ at least ] a sulfonic acid system polymers dispersing agent or a carboxylic acid system polymers dispersing agent.

[Claim 10]The ink jet printing device according to any one of claims 1 to 3 with which said 2nd paints include two kinds of paints with which structures differ at least.

[Claim 11]The ink jet printing device according to any one of claims 1 to 3 ranges of whose rate of a mass ratio of said 1st paints and the 2nd paints are 5 / 95 - 97/3.

[Claim 12]The ink jet printing device according to claim 11 ranges of whose rate of a mass ratio of said 1st paints and the 2nd paints are 10 / 90 - 95/5.

[Claim 13]The ink jet printing device according to claim 12 ranges of whose rate of a mass ratio of said 1st paints and the 2nd paints are 9 / 1 - 4/6.

[Claim 14]The ink jet printing device according to any one of claims 1 to 3 containing more said 1st paints than the 2nd paints.

[Claim 15]The ink jet printing device according to any one of claims 1 to 3 either [ at least / whose ] said 1st paints or the 2nd paints are carbon black.

[Claim 16]The ink jet printing device according to any one of claims 1 to 3 containing the polar color as a basis further combined with the surface of these 1st paints with this same ink.

[Claim 17]The ink jet printing device according to claim 16 in which this color is anionic dyestuff.

[Claim 18]The ink jet printing device according to claim 17 which is at least one as which this anion dye is chosen from acid dye, a direct color, and reactive dye.

[Claim 19]The ink jet printing device according to claim 18 with which this anion dye has a JISUAZO skeleton or a trisazo skeleton.

[Claim 20]The ink jet printing device according to any one of claims 1 to 3 in which this ink is black ink.

[Claim 21]The ink jet printing device according to claim 3 which is what arranges said arrangement means in a determined direction in order of this pigment ink discharge part

and a treating solution discharge part, makes a print medium breathe out said regurgitation control means in order of this ink and this treating solution from said each discharge part, and is mixed one by one.

[Claim 22]In a determined direction, arrange said arrangement means in order of this pigment ink discharge part, a treating solution discharge part, and this pigment ink discharge part, and said regurgitation control means, The ink jet printing device according to claim 3 which is what makes a print medium breathe out in order of this ink, this treating solution, and this ink, and is mixed one by one from said each discharge part.

[Claim 23]A cyan ink discharge part where said arrangement means carries out the regurgitation of the cyan ink after an arranging position of said pigment ink discharge part and said treating solution discharge part, The ink jet printing device according to claim 3 which is what allocates further a magenta ink discharge part which carries out the regurgitation of the magenta ink, and a yellow ink discharge part which carries out the regurgitation of the yellow ink.

[Claim 24]The ink jet printing device according to any one of claims 1 to 3 which is more than  $5.0 \text{ (ml/m}^2\text{andsec}^{1/2})$  in Ka value according [ the infiltration speed ] to a Bristow procedure in said treating solution.

[Claim 25]The ink jet printing device according to claim 3 with which an ink discharge opening and a treating solution delivery are allocated, respectively in the range corresponding to overall width of a printing area [ in / in said pigment ink discharge part and said treating solution discharge part / said print medium which moves relatively ].

[Claim 26]It has further a driving means which maintains physical relationship according said pigment ink discharge part and said treating solution discharge part to said arrangement means, and moves to a print medium, The ink jet printing device according to claim 3 to which said regurgitation control means scans each discharge part to a print medium by controlling this driving means, and the relative displacement concerned is made to perform.

[Claim 27]The ink jet printing device according to claim 3 which said pigment ink discharge part and said treating solution discharge part make ink and a treating solution produce air bubbles using thermal energy, respectively, and carries out the regurgitation of ink and the treating solution with a pressure of these air bubbles, respectively.

[Claim 28]An ink jet printing device given in either of claims 24 which are less than  $1.0 \text{ (ml/m}^2\text{andsec}^{1/2})$  in Ka value according [ an infiltration speed ] to a Bristow procedure in said ink.

[Claim 29]An ink discharge part which gives ink which includes paints by a dispersion state in an aqueous medium to a print medium.

A control means for giving this treating solution after grant of a treating solution discharge part which gives a treating solution reacted to this ink, and this ink to this print medium.

Are the above the ink jet printing device which it had, and this ink, An aqueous medium, the 1st paints, the 2nd paints, and a polymers dispersing agent are included, Said 1st paints are self-distributed paints with which at least one anionic group is combined with the surface of these 1st paints via direct or other atom groups, These 2nd paints are paints which this aqueous medium can be made to distribute with this polymers dispersing agent, This polymers dispersing agent is either [ which is combined with the surface of the 1st paints / at least ] a polymers dispersing agent of a basis and like-pole nature, or a nonionic polymers dispersing agent, This treating solution  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{nickel}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{aluminum}^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ , At least one polyvalent metal positive ion chosen from a group which consists of  $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{La}^{++}$ ,  $\text{Nd}^{+++}$ , and  $\text{Y}^{+++}$ , Or are the salt or a polyvalent metal positive ion, and a treating solution containing both the

salt, and said ink and said treating solution are independently given to a print medium for said control means from these discharge parts to each of said ink discharge part and said treating solution discharge part. It is characterized by being what performs control with which this ink and this treating solution are liquefied respectively, and are mixed in this print medium.

[Claim 30]An ink discharge part which gives ink which includes paints by a dispersion state in an aqueous medium to a print medium, comprising, An ink jet printing device which has a treating solution discharge part which gives a treating solution reacted to this ink, and a control means for giving this treating solution after grant of this ink to this print medium.

The 1st ink in which said ink includes self-distributed paints with which at least one anionic group is combined with the surface via direct or other atom groups in an aqueous medium.

An aqueous medium.

Paints which this aqueous medium can be made to distribute with a polymers dispersing agent.

a polymers dispersing agent of a basis combined with the surface of these 1st paints, and like-pole nature, and a nonionic polymers dispersing agent -- at least -- on the other hand.

[Claim 31]In an ink jet print method including a process of recording a picture on a print medium, 2nd process: that makes a treating solution which has reactivity with 1st process: which makes ink adhere on a print medium using an ink jet recording method, and this ink adhere on this print medium is included, This ink includes the 1st paints and 2nd paints by a dispersion state in an aqueous medium, These 1st paints are self-distributed paints with which at least one anionic group is combined with the surface via direct or other atom groups, These 2nd paints are paints which this aqueous medium can be made to distribute with a polymers dispersing agent, This ink is ink containing either [ at least ] a polymers dispersing agent of a basis further combined with the surface of these 1st paints, and like-pole nature, or a nonionic polymers dispersing agent, When it is given including either [ at least ] a polyvalent metal positive ion or its salt so that this treating solution and this 1st and 2nd ink may touch by a liquid state on a print medium, this treating solution, Make at least one side of paints included in each of this 1st ink and this 2nd ink condense, and this 2nd process, following on this 1st process simultaneously substantially, An ink jet print method carrying out so that this ink and this treating solution may touch by a liquid state on this print medium.

[Claim 32]The ink jet print method according to claim 31 which includes further the 3rd process of giving this ink on this print medium further following on said 1st and 2nd processes so that it may be mixed by a liquid state to mixed liquor of this ink on this print medium, and this treating solution.

[Claim 33]The ink jet print method according to claim 31 which is more than 5.0 ( $\text{ml/m}^2\text{andmsec}^{1/2}$ ) in Ka value according [ the infiltration speed ] to a Bristow procedure in said treating solution.

[Claim 34]The ink jet print method according to claim 31 which is less than 1.0 ( $\text{ml/m}^2\text{andmsec}^{1/2}$ ) in Ka value according [ an infiltration speed ] to a Bristow procedure in said ink.

[Claim 35]The ink jet print method:-COOM according to claim 31 which is at least one chosen from anionic groups which said anionic group shows below, -  $\text{SO}_3\text{M}$ , -  $\text{PO}_3\text{HM}$ , and -  $\text{PO}_3\text{M}_2$  (here, such M expresses a hydrogen atom, an alkaline metal, ammonium, or

organic ammonium independently, respectively).

[Claim 36]The ink jet print method according to claim 31 which is a naphthylene group which may have a phenylene group in which said atom group may have an alkylene group of the carbon numbers 1-12, and a substituent, or a substituent.

[Claim 37]The ink jet print method according to claim 31 whose not less than about 80% of particles of said 1st paints are the particle diameter of 0.05-0.3 micrometer.

[Claim 38]The ink jet print method according to claim 31 whose not less than about 80% of particles of said 1st paints are the particle diameter of 0.1-0.25 micrometer.

[Claim 39]The ink jet print method according to claim 31 currently distributed when said 2nd paints adsorb a polymers dispersing agent on the surface.

[Claim 40]The ink jet print method according to claim 31 in which said polymers dispersing agent is either [ at least ] a sulfonic acid system polymers dispersing agent or a carboxylic acid system polymers dispersing agent.

[Claim 41]The ink jet print method according to claim 31 with which said 2nd paints include two kinds of paints with which structures differ at least.

[Claim 42]The ink jet print method according to claim 31 ranges of whose rate of a mass ratio of said 1st paints and the 2nd paints are 5 / 95 - 97/3.

[Claim 43]The ink jet print method according to claim 42 ranges of whose rate of a mass ratio of said 1st paints and the 2nd paints are 10 / 90 - 95/5.

[Claim 44]The ink jet print method according to claim 43 ranges of whose rate of a mass ratio of said 1st paints and the 2nd paints are 9 / 1 - 4/6.

[Claim 45]The ink jet print method according to claim 31 containing more said 1st paints than the 2nd paints.

[Claim 46]The ink jet print method according to claim 31 either [ at least / whose ] said 1st paints or the 2nd paints are carbon black.

[Claim 47]The ink jet print method according to claim 31 containing the polar color as a basis further combined with the surface of these 1st paints with this same ink.

[Claim 48]The ink jet print method according to claim 47 in which this color is anionic dyestuff.

[Claim 49]The ink jet print method according to claim 48 which is at least one as which this anion dye is chosen from acid dye, a direct color, and reactive dye.

[Claim 50]The ink jet print method according to claim 48 with which this anion dye has a JISUAZO skeleton or a trisazo skeleton.

[Claim 51]In a print method including a process of giving the 1st ink, 2nd ink, and treating solution so that each may touch by a liquid state on a print medium respectively, This 1st ink is that in which at least one anionic group includes self-distributed paints combined with the surface of these 1st paints via direct or other atom groups, This 2nd ink contains either [ at least ] a polymers dispersing agent of a basis combined with the surface of paints which this aqueous medium can be made to distribute with a polymers dispersing agent, and these 1st paints, and like-pole nature, or a nonionic polymers dispersing agent, When this treating solution is given including either [ at least ] a polyvalent metal positive ion or its salt so that this treating solution, this 1st ink, and this 2nd ink may touch by a liquid state on a print medium, An ink jet print method giving this treating solution after making at least one paints of these 1st paints in this ink, and these 2nd paints condense and giving at least one side of this 1st ink and this 2nd ink to this print medium.

[Claim 52]The ink jet print method according to claim 51 which gives this treating solution after giving this 1st ink and this 2nd ink to this print medium.

[Claim 53]The ink jet print method according to claim 51 which has the process of giving ink which gave either this 1st ink or this 2nd ink to this print medium, subsequently gave this treating solution, and then was not given before grant of this

treating solution.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is about an ink jet printing device and a print method. It is related with the ink jet printing device and print method which print a character, a picture, etc. on print media, such as a print paper and an OHP sheet, using the fluid (a treating solution is called hereafter) which makes ink and the color material in this ink insolubilize in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] An ink jet printing system is a method which has various advantages, like a low noise, low running cost, the possibility of a high-speed print, ease of the miniaturization of a device, and colorization are easy, and there are, and is widely used in the printer etc. Generally in such a printer, the ink used from viewpoints of print grace, such as the print characteristics, such as the regurgitation characteristic and fixability, a blot of a printing image, optical reflection density, color enhancement, etc. is chosen. By the way, it is just going to be known widely that ink will be divided roughly into two kinds, dye ink and pigment ink, by the color material to contain. Among these, pigment ink is excellent in a water resisting property and lightfastness compared with dye ink, and has an advantage, such as making clear character grace possible. On the other hand, pigment ink requires time for fixing to a print medium as compared with dye ink, or. The rubfastness of the picture after fixing may not be enough, either, and the tendency for the size of the ink dot formed on a print medium in the ink breathed out by 1 discharging from a nozzle to become small is seen. That is, the paints included in pigment ink are made to usually mainly overcome the intermolecular force which acts among the paint particles which bring about condensation of paint particles using the electric repulsive force of a polymers dispersing agent, etc., and are stably distributed in ink. Therefore, it is necessary to add a polymers dispersing agent according to the quantity of paints in ink. If an ink-jet-recording method is usually used in the paper and such ink is printed, paints will condense by osmosis on the paper of the solvent of ink, such as moisture, and evaporation into the air. Under the present circumstances, cohesive force becomes strong, so that there is much quantity of a polymers dispersing agent as an action in the paper. The path of the ink dot formed on a print medium in the ink which has the fixed volume which was breathed out from the ink jet head for the reason serves as dot shape still near [ it is small and ] the shape where it was distorted at the time of colliding with paper. Therefore, in order to obtain the ink dot of a dot diameter required for record which has sufficient record density to form a picture, and does not have generating of white \*\*\*\* etc., it is necessary to adjust more greatly the ink discharge volume from an ink jet head. However, even if it performed such adjustment, delay of fixing to the print medium of ink is conjointly caused with the fall of the perviousness to Kaminaka by the cohesive force of the paint particles to which the polymers dispersing agent stuck being strong, or the rubfastness of the recorded image might be reduced.

[0003] In order to aim at expansion of a dot diameter, and fixable improvement, also making ink contain a penetrating agent for the purpose of improvement in the perviousness to the print medium of ink is considered. However, when this aims at high-definition recorded images, such as degradation (circumference [ dot ] shape deterioration, such as what is called feathering) of dot shape, and osmosis (what is called a strike-through) of the ink to the rear face of paper, it may concur with the

phenomenon which is not preferred. Since a color material permeates the inside of a print medium, even if a dot diameter becomes comparatively large, OD of an ink dot does not become not much high in many cases.

[0004]The ink using the paints of self-distributed type is proposed, in this ink, probably because the cohesive force of the paints in the paper is weak compared with the ink containing the paints distributed by the above mentioned dispersing agent, expansion of a dot diameter can be aimed at, but it cannot be said that it is still enough.

[0005]Thus, a print method and a device which fill the homogeneity of concentration and the high optical density of the ink dot itself with a high level also within various elements which influence the grace of a recorded image, for example, the fixability of ink, expansion of an ink dot, and an ink dot are still on the way of research.

[0006]On the other hand in ink jet printing art, the treating solution which reacts to ink and this ink for the purpose of much more improvement in printing quality or image quality (for example, the water resisting property of the picture on a print medium, improvement in optical density (OD), etc.), The method of giving on this print medium so that this ink and a treating solution may react on a print medium is proposed until now, and is put in practical use.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention persons examined the ink-jet-recording art which used together the treating solution which has the reactivity of pigment ink and this pigment ink that destroys the pigment dispersibility of this pigment ink that SUBJECT peculiar to pigment ink should be solved, employing efficiently the characteristic which was excellent in pigment ink. After giving pigment ink to the print-medium surface as part of the examination, the record process of giving a treating solution so that it may be substantially mixed by this pigment ink and the liquid state on this print medium simultaneously was carried out. The quality of the picture acquired as the result is necessarily unsatisfying, and even when grace fell rather than the picture formed with a pigment ink independent, it was observed. In combination with the treating solution reacted to the pigment ink which specifically includes the paints distributed in the aqueous medium with the polymers dispersing agent, for example as pigment ink, and this pigment ink, there was a case where the fall of OD resulting from the area factor of an ink dot being small was accepted. Although the reason which such a phenomenon produces is not clear, I think that it is because the condensation on the print medium of the paints in ink was substantially promoted with the treating solution. Therefore, although an area factor can be enlarged by increasing the amount of placing of pigment ink and improvement in OD can be aimed at, it may be accepted that fixability is inferior in this case.

[0008]To the dot (501 references of drawing 1) on the print medium obtained with combination with the treating solution S which reacts to the pigment ink which includes the paints of self-distributed type as pigment ink, and this pigment ink. The phenomenon 502 called the "exudation" or the "mist" shown in drawing 1 might be observed. Drawing 2 is a figure which illustrates the generating mechanism of this phenomenon constructively.

[0009]If the treating solution S is given in piles after the pigment ink Ip which includes self-distributed paints and does not contain a polymers dispersing agent is given to print-medium P (especially regular paper etc.) (refer to drawing 2 (a)), generation of the reactant 503 will start (refer to drawing 2 (b)). And while this reaction advances, as shown in the figure (c), almost radiate the "exudation" by a reactant is produced from the dot on a circle, and it will be in the state where "mist" started that circumference, in the whole dot. Since an appearance top is similarly recognized to be well-known feathering, such "exudation" or "mist" degrades print grace.



[0010]It is guessed that the "exudation" or the "mist" which were mentioned above are the phenomena following in scientific or micro. Although dispersing-agent-less pigment ink has comparatively large reaction velocity in a reaction with that treating solution, the paints which were being distributed for this reason produce distributed destruction in an instant and the cluster of a reactant is generated, the reactant of detailed particle state is also produced with this. And since the reactant of this particle state flows out with osmosis in the print medium of a treating solution, it is thought that above-mentioned "exudation" appears as that result.

[0011]The problem which this invention person cannot predict may arise only by combining pigment ink and a treating solution simply as above.

[0012]This invention is made in view of new technical knowledge which was described above, and it is in providing the ink jet printing device and print method for obtaining a more nearly quality print using the ink jet printing record art using pigment ink and a treating solution.

[0013]

[Means for Solving the Problem]An ink jet printing device which takes like 1 operative condition as for this invention which can attain the above-mentioned purpose, An ink discharge part which gives ink which includes paints by a dispersion state in an aqueosity medium to a print medium, Are an ink jet printing device which has a treating solution discharge part which gives a treating solution reacted to this ink, and a control means for giving this treating solution after grant of this ink to this print medium, and this ink An aqueosity medium, Including the 1st paints, 2nd paints, and polymers dispersing agent, said 1st paints, At least one anionic group is the self-distributed paints combined with the surface of these 1st paints via direct or other atom groups, These 2nd paints are paints which this aqueosity medium can be made to distribute with this polymers dispersing agent, This polymers dispersing agent is either [ which is combined with the surface of the 1st paints / at least ] a polymers dispersing agent of a basis and like-pole nature, or a nonionic polymers dispersing agent, When it is given including either [ at least ] a polyvalent metal positive ion or its salt so that this treating solution and this ink may touch by a liquid state on a print medium, this treating solution makes at least one [ which is contained in this ink ] paints condense, and said control means, It is characterized by being what performs control with which said ink and said treating solution are independently given to a print medium, and this ink and this treating solution are liquefied respectively, and are mixed in this print medium from these discharge parts to each of said ink discharge part and said treating solution discharge part.

[0014]An ink jet printing device concerning other embodiments of this invention which can attain the above-mentioned purpose, An ink discharge part which gives ink which includes paints by a dispersion state in an aqueosity medium to a print medium, Are an ink jet printing device which has a treating solution discharge part which gives a treating solution reacted to this ink, and a control means for giving this treating solution after grant of this ink to this print medium, and this ink An aqueosity medium, Including the 1st paints, 2nd paints, and polymers dispersing agent, said 1st paints, At least one anionic group is the self-distributed paints combined with the surface of these 1st paints via direct or other atom groups, These 2nd paints are paints which this aqueosity medium can be made to distribute with this polymers dispersing agent, This polymers dispersing agent is either [ which is combined with the surface of the 1st paints / at least ] a polymers dispersing agent of a basis and like-pole nature, or a nonionic polymers dispersing agent, When it is given including either [ at least ] a polyvalent metal positive ion or its salt so that this treating solution and this ink may touch by a liquid state on a print medium, this treating solution makes at least one [ which is contained in

this ink ] paints condense, and said control means, Said ink discharge part and said treating solution discharge part receive, respectively, and said ink and said treating solution are independently given to said print medium from these discharge parts, It is characterized by being what performs control which this ink and this treating solution are liquefied respectively in this print medium, and it is made to be mixed, and is liquefied and mixes said ink further to the mixed state in the shape of these liquid. [0015] Other embodiments of an ink jet printing device which can attain the above-mentioned purpose are provided with the following.

An ink discharge part which gives ink which includes paints by a dispersion state in an aqueous medium to a print medium.

A treating solution discharge part which gives a treating solution reacted to this ink. Are a control means for giving this treating solution after grant of this ink an ink jet printing device which it has, and this ink, An aqueous medium, the 1st paints, the 2nd paints, and a polymers dispersing agent are included, Said 1st paints are self-distributed paints with which at least one anionic group is combined with the surface of these 1st paints via direct or other atom groups, These 2nd paints are paints which this aqueous medium can be made to distribute with this polymers dispersing agent, This polymers dispersing agent is either [ which is combined with the surface of the 1st paints / at least ] a polymers dispersing agent of a basis and like-pole nature, or a nonionic polymers dispersing agent, When it is given including either [ at least ] a polyvalent metal positive ion or its salt so that this treating solution and this ink may touch by a liquid state on a print medium, this treating solution, It is a thing which makes at least one [ which is contained in this ink ] paints condense, An arrangement means of a discharge part in which it has at least one pigment ink discharge part where said ink discharge part carries out the regurgitation of this ink, and said control means allocates this pigment ink discharge part and said treating solution discharge part by position relations, While moving relatively each discharge part and a print medium which are allocated by this arrangement means, A regurgitation control means which performs control which makes this ink and this treating solution breathe out, respectively, and mixes this ink and this treating solution in a print medium from each discharge part.

[0016] An embodiment of further others of an ink jet printing device which can attain the above-mentioned purpose, An ink discharge part which gives ink which includes paints by a dispersion state in an aqueous medium to a print medium, Are an ink jet printing device which has a treating solution discharge part which gives a treating solution reacted to this ink, and a control means for giving this treating solution after grant of this ink to this print medium, and this ink An aqueous medium, Including the 1st paints, 2nd paints, and polymers dispersing agent, said 1st paints, At least one anionic group is the self-distributed paints combined with the surface of these 1st paints via direct or other atom groups, These 2nd paints are paints which this aqueous medium can be made to distribute with this polymers dispersing agent, This polymers dispersing agent is either [ which is combined with the surface of the 1st paints / at least ] a polymers dispersing agent of a basis and like-pole nature, or a nonionic polymers dispersing agent, This treating solution  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ , nickel $^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ , aluminum $^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{La}^{++}$ , At least one polyvalent metal positive ion chosen from a group which consists of  $\text{Nd}^{+++}$  and  $\text{Y}^{+++}$ , Or are the salt of this polyvalent metal positive ion, and a treating solution containing both the salt, and said control means receives each of said ink discharge part and said treating solution discharge part, It is characterized by being what performs control with which said ink and said treating solution are independently given to a print medium, and this ink and this treating solution are liquefied respectively, and are mixed in this print medium from these

discharge parts.

[0017] Other embodiments of an ink jet printing device which can attain the above-mentioned purpose, An ink discharge part which gives ink which includes paints by a dispersion state in an aqueous medium to a print medium, It is an ink jet printing device which has a treating solution discharge part which gives a treating solution reacted to this ink, and a control means for giving this treating solution after grant of this ink to this print medium, The 1st ink in which said ink includes self-distributed paints with which at least one anionic group is combined with the surface via direct or other atom groups in an aqueous medium, An aqueous medium and paints which this aqueous medium can be made to distribute with a polymers dispersing agent, Either [ at least ] a polymers dispersing agent of a basis combined with the surface of these 1st paints, and like-pole nature, or a nonionic polymers dispersing agent. The 2nd ink of \*\*\*\*\* is included and this treating solution contains either [ at least ] a polyvalent metal positive ion or its salt, When it is given so that this treating solution and this ink may touch by a liquid state on a print medium, Make at least one [ which is contained in this 1st and 2nd ink ] paints condense, and said control means independently said 1st ink, said 2nd ink, and said treating solution, respectively to a print medium. It is characterized by being what performs control given so that each may be liquefied and may contact on this print medium.

[0018] Next, one embodiment of an ink jet print method which can attain the above-mentioned purpose, In an ink jet print method including a process of recording a picture on a print medium, 2nd process: that makes a treating solution which has reactivity with 1st process: which makes ink adhere on a print medium using an ink jet recording method, and this ink adhere on this print medium is included, This ink includes the 1st paints and 2nd paints by a dispersion state in an aqueous medium, These 1st paints are self-distributed paints with which at least one anionic group is combined with the surface via direct or other atom groups, These 2nd paints are paints which this aqueous medium can be made to distribute with a polymers dispersing agent, This ink is ink containing either [ at least ] a polymers dispersing agent of a basis further combined with the surface of these 1st paints, and like-pole nature, or a nonionic polymers dispersing agent, When it is given including either [ at least ] a polyvalent metal positive ion or its salt so that this treating solution and this 1st and 2nd ink may touch by a liquid state on a print medium, this treating solution, Make at least one side of paints included in each of this 1st ink and this 2nd ink condense, and again, This 2nd process is performed so that it may continue at this 1st process or this ink and this treating solution may touch by a liquid state on this print medium simultaneously substantially.

[0019] Other embodiments of an ink jet print method which can attain the above-mentioned purpose, In a print method including a process of giving the 1st ink, 2nd ink, and treating solution so that each may touch by a liquid state on a print medium respectively, This 1st ink is that in which at least one anionic group includes self-distributed paints combined with the surface of these 1st paints via direct or other atom groups, This 2nd ink contains either [ at least ] a polymers dispersing agent of a basis combined with the surface of paints which this aqueous medium can be made to distribute with a polymers dispersing agent, and these 1st paints, and like-pole nature, or a nonionic polymers dispersing agent, When this treating solution is given including either [ at least ] a polyvalent metal positive ion or its salt so that this treating solution, this 1st ink, and this 2nd ink may touch by a liquid state on a print medium, After making at least one points of these 1st paints in this ink, and these 2nd paints condense and giving at least one side of this 1st ink and this 2nd ink to this print medium, this treating solution is given.

[0020] And according to the invention concerning each mode which was described above, a more nearly high-definition picture with dramatically high OD and high edge sharpness can be acquired, and various merits, such as rubfast and fixable improvement, can be obtained. A reason for bringing about an effect which requires grant of a treating solution which continues or contains polyvalent metal ion or its salt in grant of ink containing the 1st paints and 2nd paints simultaneously substantially is not clear.

[0021] However, by two or more experiments which revolve this invention, this invention person is checking the following facts. namely, -- this -- if ink containing the 1st and the 2nd paints is given to a print medium, a dot to which ink had predetermined breadth in the surface of print-medium P as shown in drawing 3 (a) will be formed. And size (path: d1) of this ink dot is large as compared with size (path: d2) of the conventional pigment ink (ink which distributed paints with a polymers dispersing agent, and ink containing self-distributed paints) shown in drawing 3 (b) (d1>d2). Although a reason such a phenomenon is observed is not clear, it is imagined as what is depended on the following mechanisms. That is, into ink, the 2nd paints and 1st paints to which a polymers dispersing agent stuck are repelled electrically, and cohesive force of paints is weak compared with ink of only paints currently distributed with a polymers dispersing agent. Since a polymers dispersing agent will stick to the 2nd paints if such ink is printed by space, a color material in ink does not permeate a thickness direction of paper easily. On the other hand, in the case of ink containing the 2nd paints and polymers dispersing agent, to the direction of space (width) Osmosis on paper of a solvent of ink, When polymers become entangled rapidly with reduction of moisture by evaporation or polymers construct a bridge between paints, When the 1st paints are intermingled, ink concerning this invention to paints condensing strongly A tangle of the above-mentioned polymers, Or prevent or control bridge construction and a powerful intermolecular force of the paints in ink is eased by rebounding with the 1st paints and a polymers dispersing agent, As the result, it is easy to diffuse ink in a transverse direction of space, it has become it, and, moreover, it is thought that the diffusion is not diffusion disorderly since it is influenced by cohesive force of the paints of what is eased.

[0022] And if the treating solution S which contains polyvalent metal ion or a salt in an ink dot uniformly diffused widely on a print-medium side in this way is given (refer to drawing 2 (b) and (c)), A reaction (an ionic reaction, curing salting, etc. between paints and polyvalent metal ion are included) will arise in an interface of this ink and this treating solution, and the 1st paints and 2nd paints that are stably distributed in ink will deposit, or it will be easy to deposit, and will become. However, since an ink dot is widely spread as stated previously, there are also many reactive sites with a treating solution as compared with a case of conventional ink, And it is thought that thickness (t1) of an ink dot is also thin as compared with thickness (t2) in the print-medium surface of the conventional ink dot since an ink dot has spread greatly, and a reaction with a treating solution is also ended very much for a short time. Thereby in an object for main parts, shortening and fixable improvement in fixing time, and a thing to which improvement in edge sharpness of an ink dot is brought further are conjectured. And from this mechanism, it will be understood that an effect that this invention does so has ink more peculiar to the point or a system substantially given to a print medium simultaneously than a treating solution.

[0023] When a treating solution shall be excelled in perviousness to a print medium in this invention, edge sharpness of fixability or an ink dot becomes the further outstanding thing. This is considered because a solvent containing water became perviousness more and has permeated into a print medium according to penetrating power of a treating solution, ink and a treating solution reacting in the print-medium

surface. When a color material is made to permeate a print medium generally, it is accompanied by fall of optical density in many cases, but in giving ink in advance of grant of a treating solution like this invention, there is almost that no paints permeate a print medium in a forge fire which brings about a fall of OD. Rather, even if it compares with a case where a color material remains the surface and near the print medium easily by a reaction with a treating solution, and OD does not use a treating solution as a result, knowledge that it improves more is also acquired.

[0024]In this invention, much more high definition-ization can be attained by using a treating solution which optimized polyvalent metal ion used corresponding to a kind and a ratio of the 1st paints in this ink, and the 2nd paints, or its salt, and also also optimized concentration.

[0025]In this mode, it is preferred to change the amount of grants to a print medium of a treating solution according to a kind and a ratio of the 1st paints in this ink and the 2nd paints, when attaining much more high definition-ization.

[0026]As a result, it enables OD for there to be "no mist" highly and to form a very high-definition picture excellent in fixability on a print medium by short fixing time.

[0027]

[Embodiment of the Invention](Embodiment 1-1) The ink jet recording method concerning one embodiment of this invention, After giving the ink containing the 1st paints and 2nd paints to a print medium, Or the treating solution containing the polyvalent metal positive ion or salt which reacts to this ink simultaneously substantially is given to this print medium, and the process of forming an image dot is included by contacting this ink and this treating solution by a liquid state, and making them react on this print medium. When this ink and this treating solution touch by a liquid state on a print medium, into this ink, at least one side of the 1st paints and the 2nd paints which were distributed stably condenses a reaction, and it refers to depositing here. As a reason which this reaction produces, the curing salting by the ionic reaction, this polyvalent metal positive ion (polyvalent metal cation), or its salt of the anionic group on the 1st surface of paints and this polyvalent metal positive ion (polyvalent metal cation) can be considered, for example.

[0028](Ink) As an example of the ink which can be used for the above modes, For example, it is ink which includes the 1st paints and 2nd paints by a dispersion state in an aqueous medium as a color material, These 1st paints are paints of self-distributed type with which at least one anionic basis is combined with the surface of these 1st paints via direct or other atom groups, These 2nd paints are paints which this aqueous medium can be made to distribute with a polymers dispersing agent or a nonionic polymers dispersing agent, The ink in which this ink contains either [ at least ] the polymers dispersing agent of the basis further combined with the surface of these 1st paints and like-pole nature or a nonionic polymers dispersing agent is mentioned.

[0029]Hereafter, this ink is explained one by one.

(The 1st paints) With the paints of self-distributed type, without using the dispersing agent of a water soluble polymer compound Water, It is stabilized to the fluid which mixed a water soluble organic solvent or these, a dispersion state is maintained, and the paints which do not produce the floc of paints which interfere with the normal ink discharge from the orifice using ink-jet-recording art in this fluid are pointed out.

[0030](Anionic self-distribution CB) As such paints, For example, what at least one anionic group combined with the paints surface via direct or other atom groups is used suitably, and a concrete example contains the carbon black which at least one anionic group has combined with the surface via direct or other atom groups.

[0031]As an example of the anionic group combined with such carbon black, -COOM, -SO<sub>3</sub>M, -PO<sub>3</sub>HM, and -PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> (however, M in a formula expresses a hydrogen atom, an

alkaline metal, ammonium, or organic ammonium) etc. are mentioned, for example. [0032]As an alkaline metal of the above "M", lithium, sodium, potassium, etc. are mentioned and mono-\*\*\*\* trimethylammonium, mono-\*\*\*\* triethyl ammonium, mono-\*\*\*\* TORIMETA Norian ammonium, etc. are mentioned as organic ammonium of "M", for example.

[0033]In these anionic groups, since especially -COOM and -SO<sub>3</sub>M have the large effect of stabilizing the dispersion state of carbon black, they are preferred.

[0034]By the way, as for the above-mentioned various anionic groups, it is preferred to use what was combined on the surface of carbon black via other atom groups. As other atom groups, the naphthylene group which is not replaced [ the phenylene group which is not replaced / the straight chain shape of the carbon numbers 1-12 or an unreplaced alkylene group, substitution, or /, substitution, or ] is mentioned, for example. As an example of the substituent which may be combined with a phenylene group or a naphthylene group here, straight chain shape or a branched-chain alkyl group of the carbon numbers 1-6, etc. is mentioned.

[0035]As an example of the anionic group combined on the surface of carbon black via other atom groups, although -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COOM, -PhSO<sub>3</sub>M, -PhCOOM (however, Ph expresses a phenyl group and M is similarly defined as the above), etc. are mentioned, for example, Of course, it is not limited to these.

[0036]By the way, as for especially the paints of self-distributed type that the ink concerning this embodiment is made to contain, it is preferred that the 0.05-0.3-micrometer not less than 80% shall be a thing with a particle diameter of 0.1-0.25 micrometer.

[0037](The 2nd paints) As for the 2nd paints that can be used for the ink of this embodiment, carrier fluid of ink and the paints which can specifically be distributed by operation of a polymers dispersing agent to an aqueous medium are mentioned. That is, the paints which the surface of paints particles may be made to distribute stably to an aqueous medium for the first time as a result to which the polymers dispersing agent stuck are used suitably. And as such paints, carbon black pigments, such as furnace black, lamp black, acetylene black, and channel black, are mentioned, for example as a black pigment, for example. As an example of such a carbon black pigment, some are following, for example, and it is independent, or these things can be combined suitably and can be used.

[0038]Carbon black pigment : - raven (Raven)7000, Raban 5750, Raban 5250, raven 5000ULTRA, raven -- 3500 -- raven -- 2000 -- raven -- 1500 -- raven -- 1250 -- raven -- 1200 -- raven -- 1190 ULTRA-II, Raban 1170, Raban 1255 (above made in Colombia), - Black PARUZU(Black Pearls)L, legal (Regal) 400R, Legal ones 330R, legal one 660R, mogul (Mogul)L, MONAKU(Monarch)700, MONAKU 800, MONAKU 880, MONAKU 900, MONAKU 1000, MONAKU 1100, MONAKU 1300, MONAKU 1400, Balkan (Valcan)XC-72R (above Cabot Corp. make)  
- Color black (Color Black)FW1, color black FW2, the color black W2V, The color black 18, color black FW200, the color black S150, the color black S160, the color black S170, pudding textile (Printex)35, the pudding textile U. The pudding textile V, the pudding textile 140U, the pudding textile 140V, the special black (Spetial Black) 6, the special black 5, the special black 4A, special black 4 (above Degussa make)  
- No.25, No.33, No.40, No.47, No.52, No.900, No.2300, MCF-88, MA600, MA7, MA8, MA100 (above Mitsubishi Chemical make).

[0039]As other black colors, magnetic body particles, titanium blacks, etc., such as magnetite and a ferrite, can be mentioned.

[0040]A blue pigment, a red pigment, etc. can be used in addition to the black pigment described above.

[0041]the quantity of the color material by which these 1st and 2nd paints were set receives the ink whole quantity -- 0.1 to 15 mass % -- it is 1 to 10% mass more preferably. 5/of rates of a mass ratio of the 1st paints and the 2nd paints are depended 95 - 97/3, and their range of 10 / 90 - 95/5 is preferably preferred. It is 1st paints / 2nd paints = 9 / 1 - 4/6 still more preferably. Another desirable range is a range with many 1st paints. In the case where there are many such 1st paints, stability including the discharging stability of a head and the reliability by there being little especially \*\*\*\* of discharging efficiency or a discharge opening surface is demonstrated as well as the dispersibility as ink.

[0042]Since ink spreads on the surface of paper effectively in ink with few 2nd paints as an action of the ink in the paper to which the polymers dispersing agent stuck, it is presumed that the uniform thin film by a polymers dispersing agent is formed in the surface, and the rubfastness of a picture also improves by the effect.

[0043]It sticks to the polymers distribution for making an aqueous medium distribute the 2nd paints of the above, for example on the surface of these 2nd paints, and what has the function for it to be stabilized to an aqueous medium and to make it distribute these 2nd paints is used suitably. As an example of such a polymers dispersing agent, an anionic polymers dispersing agent and a nonionic polymers dispersing agent are mentioned.

[0044](Anionic polymers dispersing agent) The polymer of the monomer as a hydrophilic radical and the monomer as a hydrophobic radical, its salt, etc. are mentioned. As an example of the monomer as a hydrophilic radical, For example, styrene sulfonic acid, alpha, beta-ethylenic unsaturated carboxylic acid, alpha, beta-ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid derivative, acrylic acid, an acrylic acid derivative, methacrylic acid, a methacrylic acid derivative, maleic acid, a maleic acid derivative, itaconic acid, an itaconic acid derivative, fumaric acid, and a fumaric acid derivative are mentioned.

[0045]As an example of the monomer as a hydrophobic component, For example, styrene, a styrene derivative, vinyltoluene, a vinyltoluene derivative, The alkyl ester of vinyl naphthalene, a vinyl naphthalene derivative, butadiene, a butadiene derivative, isoprene, an isoprene derivative, ethylene, an ethylene derivative, propylene, a propylene derivative, and acrylic acid, the alkyl ester of methacrylic acid, etc. are mentioned.

[0046]Although onium compounds, such as hydrogen, an alkaline metal, ammonium ion, an organic ammonium ion, phosphonium ions, sulfonium ion, an oxonium ion, stibonium ion, SUTANNONIUM, and iodonium, etc. are specifically [ a salt ] mentioned here, It is not limited to these. In the above-mentioned polymer or its salt, a polyoxyethylene group, a hydroxyl group, acrylamide, An acrylamide derivative, dimethylamino methyl methacrylate, ethoxyethyl methacrylate, Butoxyethylmethacrylate, ethoxy triethyl methacrylate, methoxy polyethylene-glycol methacrylate, vinyl pyrrolidone, vinylpyridine, vinyl alcohol, alkyl ether, etc. may be added suitably.

[0047](Nonionic polymers dispersing agent) The example of a nonionic polymers dispersing agent contains a polyvinyl pyrrolidone, a polypropylene glycol, a vinyl-pyrrolidone vinyl acetate copolymer, etc.

[0048]Although the 1st above-mentioned paints, 2nd paints, and polymers dispersing agent can choose the combination suitably and the ink of this mode can be obtained by making it distribute and dissolve in an aqueous medium, In using the paints of self-distributed type with which at least one anionic basis is combined on the surface of paints via direct or other atom groups as the 1st paints, By making it contain at least combining one side chosen from an anionic polymers dispersing agent and nonionic

polymers dispersing agent as a polymers dispersing agent, the stability of good ink is securable.

[0049]As for the rate in the inside of the ink of the 2nd paints and the polymers dispersing agent which distributes it, 5:0.5:5:2 is preferred at a mass ratio.

[0050](Aquosity medium) As an aquosity medium used as carrier fluid for distributing the 1st and 2nd paints in the same ink or another ink, the thing containing water independence or water, and a water soluble organic solvent is used. As this water soluble organic solvent, for example Methyl alcohol, ethyl alcohol, N-propyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, sec-butyl alcohol, tert-butyl alcohol, isobutyl alcohol, The alkyl alcohol of the carbon numbers 1-5, such as n-pentanol; Dimethyl MORUMU amide, Amide, such as dimethylacetamide; Ketone or keto alcohol; tetrahydrofurans, such as acetone and a JIASETONA record, Ether, such as dioxane; A diethylene glycol, triethylene glycol, Tetraethylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, Oxyethylene or oxypropylene copolymers, such as a polyethylene glycol and a polypropylene glycol; Ethylene glycol, Propylene glycol, a trimethylene glycol, triethylene glycol, Alkylene-glycols; glycerin in which alkylene groups, such as 1,2,6-hexanetriol, contain the carbon atom of 2-6; Ethylene glycol monomethyl (or ethyl) ether, diethylene-glycol monomethyl (or ethyl) ether, Low-grade alkyl ether, such as triethylene glycol (or ethyl) ether; Triethylene glycol dimethyl (or ethyl) ether, The low-grade dialkyl ether of polyhydric alcohol, such as tetraethylene glycol dimethyl (or ethyl) ether; Monoethanolamine, Alkanolamines, such as diethanolamine and diethanolamine; sulfolane, N-methyl-2-pyrrolidone, 2-pyrrolidone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, etc. are mentioned. These water soluble organic solvents can be used also as a mixture, even if independent. Although there is no restriction in particular about the content of the above-mentioned water soluble organic solvent, 5 - 40 mass % is a suitable range preferably to five to 60 mass % of all the fluid mass, and a pan.

[0051](Perviousness to the recording medium of ink) this operative condition containing the various ingredients explained above -- ink [ like ], When Ka value is adjusted paying attention to the perviousness to a print medium to less than one ( $\text{ml}/\text{m}^2 \text{ and } \text{msec}^{1/2}$ ), have very uniform concentration according to concomitant use with the treating solution mentioned later, and edge is sharp, And the image dot excellent in the fixing speed to a print medium and fixability can be obtained. The perviousness to the print medium of ink is explained below.

[0052]If the perviousness of ink is expressed with ink quantity V of per  $1 \text{ m}^2$ , it is known that the ink permeation quantity V in the time t after breathing out an ink droplet (a unit is milliliter /  $\text{m}^2 \text{ - } \text{mum}$ ) is expressed by the Bristow method as shown below.

[0053] $V = V_r + K_a(t - t_w)^{1/2}$  (however,  $t > t_w$ )

Immediately after an ink droplet trickles into the print-medium surface, it is most that an ink droplet is absorbed in a surface concavo-convex portion (portion of the granularity of the surface of the medium of a print), and the inside of a print medium is hardly permeated. The time is [ the absorbed amount to the uneven part of  $t_w$  (wet time) and the meantime ]  $V_r$ . If the lapsed time after dropping of an ink droplet exceeds  $t_w$ , the permeation quantity V will increase only the part proportional to the  $1/2$ nd power of the time ( $t - t_w$ ) which exceeded.  $K_a$  is a proportionality coefficient of this increment and shows the value according to an infiltration speed.

[0054] $K_a$  value was measured using the dynamic pervious test equipment S of the fluid by a Bristow procedure (made in an Oriental energy machine factory). In this experiment, PB paper of Canon, Inc. which is these people was used as a print medium (recording form). This PB paper is a recording form which can be used for the both sides of the copying machine and LBP which used the electrophotographing system,



and the print using an ink jet printing recording method.

[0055]The same result was able to be obtained also to the PPC sheet which is an electro photography paper of Canon, Inc.

[0056]Ka value is decided by the kind of surface-active agent, an addition, etc. For example, ECHIRENOKI side 2,4,7,9-tetra-methyl-5-decyne-4,7-diol (9-tetramethyl-5-decyne-4,7-diol ethylene oxide-2, 4 and 7) Perviousness becomes high by adding the nonionic surfactant (following and trade name "ASECHIRE Norian EH"; Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. make).

[0057]When it is ink (a content ratio is 0%) with which ASECHIRE Norian EH is not mixed, perviousness is low and has the character as addition system ink specified later. When ASECHIRE Norian EH is mixed with 1% of content ratio, it has the character which permeates the inside of a recording form for a short time, and it has the character as hypertonicity ink specified later. And the ink with which ASECHIRE Norian EH is mixed with 0.35% of content ratio has the character as both middle semivitreous ink.

[0058]

[Table 1]

[0059]The above-mentioned table 1 shows Ka value, ASECHIRE Norian EH (%) and content, and surface tension (mN/m (dyne/cm)) about each of "addition system ink", "semivitreous ink", and "hypertonicity ink." As for the perviousness of each ink to the recording form which is a print medium, the thing which has large Ka value becomes high. That is, the thing which has small surface tension becomes high.

[0060]Ka value in Table 1 is measured using the dynamic pervious test equipment S of the fluid by a Bristow procedure (made in an Oriental energy machine factory) like the above-mentioned. PB paper of above-mentioned Canon, Inc. was used for the experiment as a record paper. The same result was able to be obtained also to the PPC sheet of above-mentioned Canon, Inc.

[0061]Here, an ASECHIRE Norian content ratio is 0.7% or more, and the ink of the system specified as "hypertonicity ink" is a thing of the range from which the good result was obtained about perviousness. And as a standard of the perviousness which the ink of this embodiment is made to support, it is preferred that less than Ka value of "addition system ink", i.e., 1.0, ( $\text{ml/m}^2\text{andsec}^{1/2}$ ) carries out, and below 0.4 ( $\text{ml/m}^2\text{andsec}^{1/2}$ ) is especially preferred.

[0062](Addition of a color) A color may be further added in the above-mentioned ink of a mode. That is, the ink which added the color further to the ink containing the dispersing agent for making an aqueous medium distribute the 1st paints, 2nd paints, and 2nd paints can form the image dot more outstanding according to concomitant use with the treating solution mentioned later on a print medium by short fixing time. Although it is as having stated previously that the cohesive force of the 2nd paints is eased by existence of the 1st paints, It is eased by one more step of addition of a color, and the cohesive force of the 2nd paints is considered that it can suppress effectively the unevenness of printing images, such as a "crack" etc. which the absorptivity of ink tends to produce in a bad recording medium as compared with a regular paper etc., by it.

[0063]Anion dye is specifically [ it is preferred to adopt the color of the polarity of a basis and like-pole nature combined with the surface of the 1st paints as a color which

can be used here, and ] mentioned.

[0064](Anion dye) the aqueous medium which can be used by this embodiment which was described above -- receiving -- as anion dye [ like ], publicly known acid dye, a direct color, reactive dye, etc. are used suitably. It is good to use especially JISUAZO or the color which has trisazo structure as skeletal structure preferably. It is also preferred to use two or more sorts of colors from which skeletal structure differs. As a color to be used, colors, such as cyanogen, magenta, and yellow, may be used in the range from which a color tone does not differ greatly except a black color.

[0065](Addition of a color) Although 5 mass % [ of the whole color material ] % - 60 mass % may be sufficient as an addition of a color, when it takes into consideration utilizing the effect of having mixed the 1st and 2nd paints effectively, it is preferred again that less than 50 mass % carries out. When considering it as the ink which further usually thought the printing characteristic in the paper as important, it is preferred to consider it as 5 mass % - 30 mass %.

[0066](Treating solution) The polyvalent metal positive ion or salt which has the function to react to at least one paints in said ink, in the treating solution as a treating solution which can be used for the above-mentioned mode next is included. As an example of this positive ion,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ , nickel $^{++}$ , At least one polyvalent metal positive ion chosen from the group which consists of  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ , aluminum $^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{La}^{++}$ ,  $\text{Nd}^{+++}$ , and  $\text{Y}^{+++}$  is included. At least one polyvalent metal positive ion preferably chosen from the group which consists of  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ , nickel $^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ , aluminum $^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ , and  $\text{Cr}^{+++}$  is included.

[0067]Although for example,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , etc. are mentioned as desirable negative ion in typical and this mode which combine with these positive ions and can form a salt, It is not restricted to in particular these.

[0068]As for a treating solution effective in this mode containing the polyvalent metal positive ion described here or its salt, it is preferred that the salt concentration is about 0.01 to 10% both in quality and in quantity. The range of more desirable salt concentration is 1 to 5%. The range of still more desirable salt concentration is 1 to 3%.

[0069]Water, a water soluble organic solvent, and other additive agents other than the polyvalent metal positive ion mentioned above as an ingredient of others which constitute said treating solution, or a salt may also be included. As a water soluble organic solvent, amide, such as dimethylformamide and dimethylacetamide. Ether, such as ketone, such as acetone, a TETOTA hydronaliumfranc, and dioxane, Polyalkylene glycols, such as a polyethylene glycol and a polypropylene glycol. Ethylene glycol, propylene glycol, a butylene glycol, Triethylene glycol, 1,2,6-hexanetriol, thiodiglycol, Alkylene glycols, such as hexylene glycol and a diethylene glycol, Ethylene glycol methyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, The low-grade alkyl ether of polyhydric alcohol, such as triethylene glycol monomethyl ether.

N-methyl-2-pyrrolidone, 1, glycerin, 3 dimethylimidazolidinone besides monohydric alcohol, such as ethanol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, and isobutyl alcohol, triethanolamine, sulfolane, a dimethyl SARUHOKI side, etc. are used. Although there is no restriction in particular about the content of the above-mentioned water soluble organic solvent, 5 - 40 mass % is a suitable range preferably to five to 60 mass % of all the fluid mass, and a pan.

[0070]And in this mode, it is preferred to adjust so that it may have high perviousness to a print medium, when this treating solution aims at improvement and a fixable improvement of the fixing speed to the print medium of an image dot.

[0071]The amount of grants to a print medium is equivalent to ink, or it is preferred to use less than it. When acquiring a higher OD value so that it may mention later, it is preferred to use 30% or less of the amount of grants of 50% or less of the amount of

grants of Bk ink and ink.

[0072]Arbitrary color materials may contain in this treating solution. Although the color material containing at least one of cyan dye, magenta dye, and yellow dye is raised as an example of a color material, it is not restricted to these. That is, as an example, at least one color ink other than black ink is made to contain the presentation of this treating solution, and the grant mechanism of a treating solution in which a color material is not contained may be omitted. By the way, if the function of the treating solution concerning this invention to destabilize the dispersibility of the paints in the ink used for both records including either [ at least ] polyvalent metal ion or its salt is taken into consideration, It is preferred to adopt the color material with which fusibility is maintained as a color material added to a treating solution without reacting to polyvalent metal ion or its salt. The example of such a color material for example, C. I. acid yellow 23;. C. The I. acid red 52, 289;. 51;C.I. basic orange 1. -- acid -- blue 9;C.I. reactive red 180;C.I. direct blue 189 and 199;C.I. basic yellow 1, and 2, 11, 13, 14, 19, 21, 25, 32, 33 and 36 -- C. 2, 15, 21, and 22;C.I. basic red . 1, 2, 9, 12, 13, 37, 38, 39, 92;. C. I. basic violet 1, 3, 7 and 10, and 14;C.I. basic blue 1, 3, 5, 7, 9, 19, 24, 25, 26, 28, 29, 45 and 54, the 65;C.I. basic green 1, 4;C.I. basic Brown . 1, the 12;C.I. basic blacks 2 and 8, the magenta dye shown by following structural-formula (I), etc. are included. These water soluble dye may be used by one kind, or may be used combining two or more sorts. The concentration of these water soluble dye has the preferred range of 0.1 - 20 mass % to the treating solution whole quantity, for example.

[0073]

[Formula 1]

[0074]Above-mentioned general formula (I) Naka and "S" express -SO<sub>3</sub>X (however, X, alkaline metal etc.).

[0075]As for a treating solution, it is preferred that the infiltration speed is more than 5.0 [ml/(m<sup>2</sup>andsec<sup>1/2</sup>)] in Ka value by a Bristow procedure.

[0076]Fundamentally, if it is an order that a treating solution is given after giving ink to a print medium, as a grant order to the print medium of the ink in this mode and a treating solution is mentioned above, it can acquire the predetermined effect mentioned above. Since the predetermined effect mentioned above can be acquired to the timing not to precede the impact to the print medium of ink to the print medium of a treating solution also when this ink and this treating solution are given almost simultaneous on a print medium, after giving ink, it is regarded as what the treating solution was given.

[0077]It is contained in the range of this invention also when an above-mentioned order is realized by scan of multiple times to the same field that sandwiched paper feed, respectively, if it is concerning concrete composition which defines this grant order when using a head of a serial type.

[0078]As mentioned above, although ink of this embodiment is preceded and given to a treating solution, as mentioned above, it is not necessary to limit a number which this ink gives to one drop.

[0079]For example, it is good also as what precedes ink with a treating solution and gives it two drops, and in that case preferably, Ink given by these two drops of inside

preceding has more rates of the 2nd paints than the 1st paints, and the 1st paints can make conversely ink given after that what has more rates than the 2nd paints. When this reacts to a treating solution given after that, first, many 2nd paints react to a treating solution, and can control further outflow of a reactant of the part, the 1st paints, and a treating solution. what increases a rate of the 2nd paints is as preferred as ink which makes three drops the number of ink (paints content) preceded and given to a treating solution as an embodiment which can acquire same effect, among these is given behind. [0080]In giving two or more drops of ink as mentioned above, when giving one drop, it makes a total amount of the ink given almost equal. If it puts in another way, when according to the embodiment of this invention dividing into plurality and giving ink, even if quantity of each drop decreases according to the number of partitions, a predetermined effect mentioned above can be acquired.

[0081]Next, as long as a time lag to which ink and a treating solution in this embodiment are given shows up [ each effect of this embodiment fundamentally mentioned above as well as a grant order mentioned above ], no matter it may be what time lag, it is included within the limits of this invention.

[0082]That is, a reaction of ink and a treating solution is produced in various modes by time after ink is given until a treating solution is given. That is, in an edge part, sufficient mixing of paints etc. and a treating solution is produced and it is also observed that each effect of this embodiment and especially an effect that controls "mist" may be produced at least.

[0083]From such a point, "mixing" with ink and a treating solution shall mean not only overall mixing but setting an edge part etc. in part and mixing on these specifications. It shall contain, also when mixing, after permeating into a print medium. A mode of these mixing of all is defined as "Being liquefied and mixing."

[0084]Hue (kind), concentration, and those number of ink given by this embodiment are arbitrarily combinable as long as it follows in order of the grant mentioned above. For example, as a kind of ink, generally black (Bk), yellow (Y), magenta (M), and cyanogen (C) can be used, and dark \*\* light each ink can be used about these each color. It may be the composition which uses at least one of yellow ink, magenta ink, and the cyan ink as ink of this embodiment, for example, still more specifically uses a treating solution for this, and is given in this order.

[0085]The most desirable gestalt in such a combination that can apply this invention uses ink as black ink. According to this gestalt, each effect of these embodiments, such as OD value increase and control of "mist", is because it can contribute most effectively to print grace of characters, such as a character.

[0086]The method of giving these ink to a print medium can consider various things, such as the method of contacting spreading, ink, etc. to an immediate printing medium, and giving them, and any grant method is a thing of this invention within the limits. However, the most desirable gestalt is the thing of an inkjet method which used a print head. And combination of a print head and its arrangement as a discharge part can be defined in this case according to combination of a kind of ink including a grant order and a treating solution which were mentioned above.

[0087]The above-mentioned grant order etc. become possible by composition of specifically arranging a head of ink and a treating solution in the direction to which a print head moves relatively to a print medium.

[0088]. Arranged an ink discharge opening as more concrete composition of such composition in the range corresponding to overall width of a printing area in a print medium conveyed. Grant of above-mentioned ink and a treating solution which both the so-called print head of a full multi type and a print head of a serial type which performs movement for a scan to a print medium require for this invention is enabled.

[0089]Although anything of well-known methods, such as a piezo method, is employable as an ink discharge method of these print heads, the most desirable gestalt produces air bubbles in ink or a treating solution using thermal energy, and carries out the regurgitation of ink or the treating solution with a pressure of these air bubbles. [0090]Since a range which ink and a treating solution are breathed out by each print head, and laps by it is usually controlled by a pixel unit which constitutes a printing image etc., the above-mentioned ink is breathed out by the same position and piled up. However, application of this invention is not restricted to such composition. For example, a part and a treating solution of an ink dot lap, a treating solution is thinned out and given to composition which a predetermined effect of this embodiment produces, and data of each pixel, and composition to which paints etc. react to a treating solution which flows by blot etc. from an adjacent pixel is also included in the range of this invention.

[0091](Embodiment 1-2) Other embodiments of this invention are described below. In an embodiment mentioned above, this embodiment makes a treating solution what has high perviousness, and, thereby, aims at high-speed fixing to a print medium. High-speed fixing is the main composition for improvement in the speed of printing speed, i.e., improvement in a throughput. By gathering drive frequency of a print head, and a bearer rate of a print medium, improvement in a throughput is directly possible. However, if it is in composition which laminates a print medium to which subsequent handling is inconvenient and delivered paper when ink on a print medium with which a print was completed and paper was delivered to it, etc. have not been established, there is also a possibility of soiling other print media in unestablished ink.

[0092]That is, in various factors which contribute to improvement in the speed of this printing speed, what is recollected directly is a speed to which a print medium which a print completed is delivered as mentioned above, and, therefore, this is in a bearer rate of a print medium, or a scan speed of a print head. Namely, if it is in a device using the so-called print head of a full multi type, A scan speed will be connected with delivery speed of a print medium which a print completed as a result, if a bearer rate of a print medium in print operation means delivery speed as it is and it is in a device using a print head of a serial type. And a bearer rate of the above-mentioned print medium is correlated with an ink discharge cycle to a pixel through resolution of a print, i.e., dot density. That is, if it is in composition which prints one pixel in ink breathed out from two or more print heads, when fixing and considering the above-mentioned resolution, a regurgitation cycle, the above-mentioned bearer rate, etc. to the pixel correlate.

[0093]As for time when taking into consideration each technical SUBJECT about a reaction of above-mentioned conventional pigment ink and a treating solution, after breathing out ink on the other hand until it carries out the regurgitation of the treating solution, it is desirable to take as for a long time as possible. It is because it becomes difficult to produce a phenomenon mentioned above in reacting to a treating solution, after pigment ink permeates into a print medium. It can be said that above-mentioned SUBJECT in a case of printing using pigment ink and a treating solution will also have checked improvement in the speed of printing speed if it puts in another way. In order to aim at improvement in an OD value especially, in using pigment ink with a small infiltration speed, a problem which spoils this improvement in the speed will become remarkable especially.

[0094]According to this embodiment, after ink is given to a print medium, while producing each operation explained by the above-mentioned Embodiment 1 by giving a treating solution with a quick infiltration speed, even if it is ink with a comparatively slow infiltration speed, an infiltration speed is sped up with these. That is,  $v_1 < v_2$  is filled when setting an infiltration speed to a print medium of ink and a treating solution

to v1 and v2, respectively. A phenomenon in this case is constructively shown in drawing 4.

[0095]Drawing 4 is an order of the ink Im and the treating solution S, and shows a case where it is given to print-medium P. In this case, although the reactant 503 begins to arise between the ink Im which touches the treating solution S on that boundary, an infiltration speed of what the treating solution S and the ink Im mixed becomes quicker than an ink independent case. Thus, high-speed fixing is enabled by raising the speed rather than an infiltration speed when ink is independent as a whole.

[0096]In this embodiment, even when what has an infiltration speed small as ink is especially adopted by using a treating solution which has a big infiltration speed for OD value Hitoshi Kougami, comparatively quick fixing is attained.

[0097](Embodiment 1-3) An embodiment of further others of this invention is related in order of grant of ink and a treating solution. That is, in this embodiment, after giving ink, a treating solution is given and ink is given further. according to this embodiment, in control of improvement in an OD value, "mist", or feathering, it becomes remarkable especially among effects mentioned above. Better fixability can also be acquired if a treating solution given between ink is made into a thing of a hypertonicity.

[0098]Since an operation of the more than of this embodiment and an effect have little quantity of ink relatively in a reaction of ink and a treating solution which are given first, There is little mobilization by those reactions, and since thickening advances to some extent and osmosis of ink etc. is also progressing by the reaction of a treating solution of the above-mentioned beginning, and ink when ink is given after a treating solution, it is thought that it is because mobilization decreases.

[0099](The amount of grants of a treating solution) As for the amount of grants of a treating solution, it is preferred to make into less than it whether to be equivalent to ink. As shown in the below-mentioned example, when the amount of grants is made less than ink, a higher OD value can be acquired and printing quality becomes higher. It is good more preferably to make the amount of grants of a treating solution into 25% or less of the amount of grants of Bk ink. It is good preferably to make it to 20% or less.

[0100](Embodiment 2) Although a 1st above-mentioned embodiment mainly explained a gestalt using ink containing the 1st paints and 2nd paints, a gestalt which made separate ink contain these 1st paints and the 2nd paints is also a thing of a category of this invention.

[0101](Embodiment 2-1) the 1st ink in which this mode includes the 1st paints, and the 2nd ink containing the 2nd paints -- and -- this -- a treating solution reacted to the 1st and the 2nd ink is given so that each may contact the print-medium surface by a liquid state. And it is preferred to perform at least one side of the 1st ink and the 2nd ink in advance of grant of a treating solution then. Various effects considered as a request of this invention by this can be acquired.

[0102]as the combination of grant turn -- (1) -- the [ 1st / ink -> ] -- an ink -> treating solution of two, and (2) -- the [ 2nd / ink -> ] -- an ink -> treating solution of one, and (3) -- the 1st ink -> treating solution -> 2nd ink, and (4) -- the [ 2nd / ink -> treating solution -> ] -- there are four kinds of ink \*\* of one.

[0103](Embodiment 3) This mode uses as black (Bk) hue of ink containing the 1st paints and 2nd paints, and makes at least one of other hue (C), for example, cyanogen, included in printing equipment, magenta (M), and yellow (Y) contain a presentation of the above-mentioned treating solution. In this mode, it is desirable to reduce the amount of grants of color ink which includes a presentation of a treating solution as mentioned above to the amount of grants of black ink. making into 25% or less the amount of grants of color ink including a presentation of a treating solution to the amount of grants of black ink -- this -- better -- \*\* -- it is especially [ 20% or less of ] desirable.

[0104]

[Example]Although the example of this invention is described in detail, referring to a figure, this invention can combine not only an example such but this further, or can apply it also to the art of other fields which include the same SUBJECT.

[0105](Example 1-1) Drawing 5 is a side view showing the outline composition of the printing equipment of the full line type concerning the 1st example. This printing equipment 1 is a transportation direction (among the figure) of a recording medium as a print medium. The ink jet printing system which prints by breathing out ink or a treating solution by the print head (discharge part) of two or more full line types arranged in accordance with the direction of arrow A in the prescribed position is adopted. It is controlled by the unillustrated control circuit and operates.

Each of each print head 101Bk of 101 g of head groups, and 101S, 101C, 101M and 101Y, About 7200 ink discharge openings can be arranged crosswise [ of the recording form 103 conveyed in the direction of A in a figure ] (direction vertical to the space of a figure), and it can print to the recording form of maximum A3 size.

[0106]The recording form 103 is conveyed with the transportation belt 111, after showing around with the guide version 115 of the couple by a transportation motor to drive and performing register doubling at the tip. The transportation belt 111 which is an endless belt is held with the two rollers 112,113, and the shift of the sliding direction of the upper part is regulated by the platen 104. The recording form 103 is conveyed because the roller 113 rotates. Adsorption of the recording form 113 to the transportation belt 111 is performed by electrostatic adsorption. The roller 113 is rotated in the direction which conveys the recording form 103 in the direction of arrow A by driving sources, such as an unillustrated motor. The recording form 103 with which the transportation belt 111 was conveyed and record was performed by 101 g of recording head groups in the meantime is discharged on the stocker 116.

[0107]Each print head of 101 g of recording head groups, Head 101Bk which carries out the regurgitation of the black ink explained by the above-mentioned embodiment, The treating solution Mr. head 101S and each head for color ink (the cyanogen head 101C, the magenta head 101M, the yellow head 101Y) which carry out the regurgitation of the treating solution are arranged along the transportation direction A of the recording form 103 as the graphic display. And the character of black and the print of a color picture are attained by carrying out the regurgitation of the ink and the treating solution of each color by each print head.

[0108]In this example, about the ink of the black breathed out from head 101Bk. Ink with a slow infiltration speed (henceforth [ this example ] addition system ink) is used, Each ink of a treating solution and cyanogen, magenta, and yellow breathed out from the heads 101S, 101C, 101M, and 101Y, respectively used each quick treating solution and ink (henceforth [ this example ] hypertonicity ink) of the infiltration speed.

[0109]The treating solution used by this example and the presentation of each ink are as follows. A mass part shows the rate of each ingredient and the sum totals of each ingredient are 100 mass parts (Tables 3-7, and 9-19 are the same below).

[0110]

[Table 2]

[0111]  
[Table 3]

[0112]  
[Table 4]

[0113]  
[Table 5]

[0114]  
[Table 6]

[0115]Ka value of this black ink was  $0.33 \text{ (ml/m}^2\text{andmsec}^{1/2}\text{)}$ . The above-mentioned pigment dispersion liquid 1 and 2 is as follows respectively.

[0116][Pigment dispersion liquid 1] After DBP oil absorption mixed well 10 g of carbon black and 3.41 g of p-aminobenzoic acid which are 70 ml/100 g in the water 72g by  $230 \text{ m}^2/\text{g}$ , surface area trickled the nitric acid 1.62g into this, and stirred at 70 \*\*. The solution which melted 1.07 g of sodium nitrite was added to 5 g of water several minutes afterward, and also it stirred for 1 hour. After having filtered the obtained slurry by Toyo Roshi No.2 (made by ADOBANTISU), fully rinsing paints particles and making it dry in 90 \*\* oven, water was added to these paints and the paints solution of pigment concentration 10 mass % was created. The pigment dispersion liquid which self-distributed carbon black electrified in anionic [ which the hydrophilic group combined with the surface via the phenyl group by the above method as shown in the following formula ] distributed was obtained.



[0117]  
[Formula 2]

[0118][Pigment dispersion liquid 2] The pigment dispersion liquid 2 is adjusted as follows. Four copies of monoethanolamines and 72 copies of water are mixed with 14 copies of styrene acrylic acid-ethyl acrylate copolymers (the acid value 180, average molecular weight 12000) as a dispersing agent, it warms at 70 °C with a water bath, and a pitch is dissolved thoroughly. Under the present circumstances, since it may not dissolve thoroughly if the concentration of the resin in which it is made to dissolve is low, when dissolving resin, the high concentration solution is created beforehand, it may dilute and the resin solution of hope may be adjusted. By operation of a dispersing agent, ten copies of first carbon black (trade name: MCF-88, pH 8.0, Mitsubishi Chemical make) that can be distributed to an aqueous medium was added to this solution, and pre mixing was performed in it for 30 minutes on condition of the following. Subsequently, the following operations were performed and carbon black (MCF-88) obtained the pigment dispersion liquid 2 distributed by the aqueous medium with the dispersing agent.

Dispersion machine: Side grinder (product made from the Igarashi machinery)  
grinding-media: -- filling factor [ of the diameter grinding media of 1 mm of zirconia beads ]: -- 50% (volume)

Grinding time: 3-hour centrifugal separation treatment (for 12000RPM and 20 minutes).

[0119]In this example, the ink discharge opening of each print head is arranged by the density of 600dpi, and prints with the dot density of 600dpi in the transportation direction of a recording form. Thereby, dot densities, such as a picture printed by this example, serve as 600dpi both a row direction and a column direction. The regurgitation frequency of each head is 4 kHz, therefore the bearer rate of a recording form is set to sec in 170 mm / . The interval Di (refer to drawing 5) of head 101Bk of ink and the head 101S of a treating solution is 40 mm.

Therefore, time after the paints of black are breathed out until a treating solution is breathed out is set to about 0.48 sec.

[0120]Discharge quantity of each print head was taken as about 15 pl(s) (pico liter) per one regurgitation. The same result was able to be obtained also about the case where time after breathing out the black ink Bk until it carries out the regurgitation of the treating solution S performs the supplementary examination by 0.1 second.

[0121](Example 1-2) In the above-mentioned Example 1-1, it experimented like Example 1-1 except having changed the amount of grants of the treating solution to a print medium with about 25% of the amount of grants of black ink.

[0122](Example 1-3) In the above-mentioned Example 1-1, it experimented like Example 1-1 except having changed the amount of grants of the treating solution to a print medium with about 13% of the amount of grants of black ink.

[0123](Comparative example) The ink of the following ingredients was prepared only using the pigment dispersion liquid 2 prepared like Example 1-1 as a comparative example over the above-mentioned Example 1-1 to 1-3.

[0124]  
[Table 7]

[0125]The treating solution was not used in this example.

[0126]The evaluation result of the print thing obtained in the above-mentioned Example 1-1 to 1-3 and the comparative example is shown in the following table 8.

[0127]

[Table 8]

[0128]The print in each example and each comparative example prints a predetermined picture on PB paper by Canon, Inc., and measures OD etc. Measuring [ and ] an OD value among the evaluation criteria in Table 8 using the Macbeth concentration measuring instrument, waterproof manifestation time is time it becomes impossible for picture collapse when water is hung down after a print to almost recognize visually.

Fixability is time to lose a set-off when paper is delivered to a print thing. Feathering estimated "A" and the case where it was observed as "B", when an ink dot was observed with a magnifying glass, the existence of a mist-like portion and the existence of feathering were observed around a dot and they were not observed.

[0129]Further again about the edge sharpness of a solid part. The edge part of the solid line art image was observed using the magnifying glass, and the case where the linearity of the edge of "B" and a line was lost in the case where there are not "A" and a practical problem of that by which the linearity of the edge of a line is spoiled a little about the case where the edge of the line is finely connected on the straight line was estimated as "C."

[0130]In the case of the system of this example, by the case where the amount of grants of a treating solution is lessened, it is understood that a higher OD value is shown so that clearly also from Table 8.

[0131]When it is this example by which a treating solution is given to the ink which the paints which do not need a dispersing agent, the paints distributed by a dispersing agent, and a polymers dispersing agent mixed about this OD value, The effect by those mixing mentioned above is produced, and an OD value higher than the case of the comparative example using the ink which only the paints and polymers dispersing agent which are distributed by a dispersing agent mixed can be acquired.

[0132]When time after the black ink Bk in Table 8 is breathed out until the treating solution S is breathed out was made into 0.1 second, the almost same evaluation result was able to be obtained.

[0133]The printing equipment of the full multi type explained above is used where a print head is fixed in print operation, and since the time which conveyance of a recording form takes is the time which a print takes mostly, it fits especially a

high-speed print. Therefore, by applying this invention to such high-speed print apparatus, the high-speed print function can be improved further, and, moreover, an OD value enables a high-definition high print.

[0134]Although the printing equipment of this example is most generally used as a printer, it is needless to say not restricted to this but for it to be able to constitute as print sections, such as a reproducing unit and a facsimile.

[0135]the effect of this example described with reference to the above table 8 can acquire the same effect, not only the composition that used one head about black ink like this example but when it is made into two heads and the sum total of the discharge quantity of two heads is set to 15pl.

[0136](Example 2) Drawing 6 is an outline perspective view showing the composition of the printing equipment 5 of the serial type concerning the 2nd example of this invention. That is, after giving ink to a print medium, it is clear that printing equipment's which breathes out a treating solution and to which it is made to react it is applicable not only to the thing of an above-mentioned full line type but the device of a serial type. The same numerals are given to the element shown in drawing 5, and the same element, and the details of the explanation are omitted.

[0137]The recording form 103 which is a print medium is inserted from the feeding part 105, and paper is delivered to it through the print section 126. In this example, the cheap regular paper generally used widely is used as the recording form 103. In the print section 126, the carriage 107 carries print head 101Bk, and 101S, 101C, 101M and 101Y, and along with the guide rail 109, is constituted by the driving force of the unillustrated motor so that reciprocating movement is possible. Print head 101Bk carries out the regurgitation of the black ink explained by the above-mentioned embodiment. The print heads 101S, 101C, 101M, and 101Y carry out the regurgitation of a treating solution, cyan ink, magenta ink, and the yellow ink, respectively, and they drive them so that the regurgitation of ink or the treating solution may be carried out to the recording form 103 in this order.

[0138]Ink tank 108Bk, 108S which correspond to each head, respectively, From 108C, 108M, and 108Y, ink or a treating solution is supplied, it is supplied by the driving signal to the electric thermal-conversion object already kicked for every delivery of each head at the time of ink discharge, i.e., a heater, and by this, Thermal energy is made to act on ink or a treating solution, air bubbles are generated, and the regurgitation of ink or a treating solution is performed using the pressure at the time of this firing. In each head, 64 deliveries are established by the density of 360dpi, respectively, and these are arranged almost at right angles to the transportation direction Y of the recording form 103, and the scanning direction according to the direction, i.e., each head, almost. And the discharge quantity for every delivery is about 25 pl(s).

[0139]In each above composition, each distance between heads is 1/2 inch, and it follows, The distance of head 101Bk and 101S will be 1/2 inch, and again, Time since the print density of a scanning direction of 720dpi and the regurgitation frequency of each head is 7.2 kHz, after the pigment ink of head 101Bk is breathed out until the treating solution of the head 101S is breathed out is set to 0.05 sec.

[0140]Drawing 7 (a) - (c) is a figure in which showing the example of others respectively of the head configuration in serial printing equipment as shown in drawing 6, and showing delivery arrangement typically.

[0141]As shown in the figure (a), it may be the composition that the discharge part 101S which has two discharge parts which carry out the regurgitation of the black ink (discharge part 101Bk1, 101Bk2), and carries out the regurgitation of the treating solution among these is allocated. In this case, after the ink of black is given, a treating solution will be given and the ink of black will be given further after that.

[0142]The head configuration which begins the figure (a) and is shown in drawing 7 makes one head structure about some ink or treating solutions, and, of course, fluid chambers which are open for free passage to a delivery or this for every ink or treating solution are mutually separated in the head unit of these integral construction. Therefore, each discharge part is the same as that of the head of each ink or a treating solution.

[0143]Although drawing 7 (b) shows the example which has two discharge parts which carry out the regurgitation of the black ink like the example shown in the (a), these discharge part 101Bk1 and 101Bk2 are arranged so that the regurgitation can be preceded and carried out to a treating solution. According to this composition, a treating solution will be given after two drops of black ink of ink are given.

[0144]Although drawing 7 (c) is the same arrangement as the example shown in drawing 6, and a number about the arrangement and the number of the discharge parts 101S which carry out the regurgitation of discharge part 101Bk which carries out the regurgitation of the black ink, and the treating solution, it changes each ink composition of C, M, and Y. Two discharge parts of C, M, and Y each ink are provided, respectively (the discharge part 101C1, 101C2, the discharge part 101M1, 101M2, the discharge part 101Y1, 101Y2). The discharge part 101C1 for every ink, 101M1, 101Y1, and the discharge part 101C2, 101M2 and 101Y2 are arranged at right angles to a scanning direction, respectively. In the case of this head configuration, each ink of C, M, and Y is piled up by the scan of the multiple times which sandwiched conveyance of a recording form. It is for carrying out the regurgitation of the dark \*\* light ink mutually about two discharge parts of each ink.

[0145]As shown in drawing 7 (a) and (b), when there are two discharge parts of the black ink in ink, for example, the content ratio of the 1st paints and the 2nd paints in the ink breathed out from each may change this, although any discharge part is the same. For example, in the ratio of the 1st paints to the 2nd paints, discharge part 101Bk1 may be [ discharge part 101Bk2 ] (9:1) in (1:1). Contrary to this, 101Bk1 may be (9:1), and discharge part 101Bk2 may be (1:1).

[0146](Example 3) In the example of further others of this invention, as shown, for example in drawing 7 (a), a print head or a discharge part arranges. That is, in drawing 7 (a), the black ink from discharge part 101Bk1 and 101Bk2 is breathed out, and the regurgitation of the treating solution is carried out from the discharge part 101S. That is, the regurgitation is performed in order of ink, a treating solution, and ink.

[0147]In this example, each discharge part arranges a delivery by the density of 600dpi, the discharge quantity is about 15 pl(s), respectively, and each discharge part interval is 1/2 inch like Example 2. Regurgitation frequency is 10 kHz and print resolutions are 600dpi both a vertical scanning direction and a scanning direction. Thereby, the regurgitation interval of ink and a treating solution serves as 30msec. A treating solution has ASECHIRE Norian EH2% of hypertonicity.

[0148]Since according to the composition of the above example the OD value of the print of a black character etc. can acquire about 1.5 or more high OD values and does not almost have mobilization of the reactant by a treating solution, generating of "mist" and feathering can be prevented. Since the thing of a hypertonicity is used as mentioned above about a treating solution, better fixability is realizable.

[0149](Example 4) the ink which includes the example shown in drawing 5 for the 1st paints and 2nd paints -- not but, When the 1st paints and 2nd paints are applied to the thing of the gestalt which carries out the regurgitation separately, each print head of 101 g of recording head groups, Head for pigment ink 101Bkof \*\* 1st1 of black, head for pigment ink 101Bkof \*\* 2nd2 of black, the head 101S for treating solutions that carries out the regurgitation of the treating solution, Each head for color ink (the cyanogen head 101C, the magenta head 101M, the yellow head 101Y) is arranged as it shows drawing

11 along the transportation direction A of the recording form 103. And the print of the character of black or a picture in color is attained by carrying out the regurgitation of the ink and the treating solution of each color by each print head.

[0150]In this example, about the 1st pigment ink and 2nd pigment ink of black that are breathed out from head 101Bk1 and 101Bk2, respectively. each in which each ink of the heads 101S, 101C, 101M, and 101Y, the treating solution by which the regurgitation is each carried out, \*\* et al., and cyanogen, magenta, and yellow of an infiltration speed is quick using the late addition system ink of an infiltration speed – hypertonicity ink is used. The presentation of the 1st and 2nd ink and the treating solution which are used by this example is as follows.

[0151]

[Table 9]

[0152]

[Table 10]

[0153]

[Table 11]

[0154]Both of Ka value of these 1st and 2nd pigment ink of black ink were 0.33 (ml/m<sup>2</sup> and msec<sup>1/2</sup>). The above-mentioned Example 1-1 describes the above-mentioned pigment dispersion liquid 1 and 2.

[0155]By using the 1st pigment ink and 2nd pigment ink of black by this example shown above, the treating solution having contained the compound of heteropolarity will react to the state of the fluid which the 1st paints, 2nd paints, and polymers dispersing agent that are tinged with like-pole nature are mixed, and is distributed.

[0156]In this example, the distance Di (refer to drawing 11) between head 101Bk2 of pigment ink and the head 101S of a treating solution is 80 mm, therefore time after the 1st or 2nd pigment ink of black is breathed out until a treating solution is breathed out is set to about 0.48 sec. The discharge quantity of each print head is 15pl per one regurgitation except Bk head.

Each Bk head was set to about 10 pl(s) per 1 discharge quantity.

Therefore, when 1 pixel is formed with the head of Bk1 and Bk2, about 20 pl grant of

the Bk ink will be carried out in total.

[0157]When the print thing obtained using such a device and ink was evaluated like the above-mentioned Example 1-1 to 1-3, the almost same result was obtained.

[0158](Example 5) Drawing 8 is an outline perspective view showing the composition of the printing equipment 5 of the serial type which can be used for the process made to react to a treating solution, after mixing the 1st pigment ink and 2nd pigment ink of this invention on a print medium. That is, it is clear that printing equipment's which can be used for this process it is applicable not only to the thing of an above-mentioned full line type but the device of a serial type. The same numerals are described to the element shown in drawing 5, and the same element, and the details of the explanation are omitted.

[0159]The recording form 103 which is a print medium is inserted from the feeding part 105, and paper is delivered to it through the print section 126. In this example, the cheap regular paper generally used widely is used as the recording form 103. In the print section 126, the carriage 107 carries print head 101Bk1, 101Bk2, and 101S, 101C, 101M and 101Y, and along with the guide rail 109, is constituted by unillustrated driving force so that reciprocation moving is possible. Print head 101Bk1 breathes out the 1st pigment ink of black ink, and print head 101Bk2 carries out the regurgitation of the 2nd pigment ink of black. The print heads 101S, 101C, and 101Y carry out the regurgitation of a treating solution, cyan ink, magenta ink, and the yellow ink, respectively, and they drive them so that the regurgitation of ink or the treating solution may be carried out to the recording form 103 in this order.

[0160]Ink tank 108Bk1 which corresponds to each head, respectively, 108Bk2, 108S, 108C, 108M, and 108Y, ink or a treating solution is supplied, it is supplied to the electric thermal-conversion object (heater) established for every regurgitation of each head at the time of ink discharge by the driving signal, and by this, Thermal energy is made to act on ink or a treating solution, air bubbles are generated, and the regurgitation of ink or a treating solution is performed using the pressure at the time of this firing. In each head, 64 deliveries are established by the density of 360dpi, respectively, and these are arranged almost at right angles to the transportation direction Y of the recording form 103, and the scanning direction according to the direction, i.e., each head, almost. And the discharge quantity for every delivery of 15pl, the other ink, and a treating solution of the discharge quantity of the delivery of Bk ink is 23pl.

[0161]In the above composition, each distance between heads is 1/2 inch, and it follows, The distance of head 101Bk1 and 101S will be 1/2 inch, and again, Time since the print density of a scanning direction of 720dpi and the regurgitation frequency of each beef fat is 7.2 kHz, after the pigment ink of head 101Bk1 is breathed out until the treating solution of the head 101S is breathed out is set to 0.1 sec.

[0162](Example 6) In the example of further others of this invention, in the ink jet printing device of the serial type shown in drawing 8, the array order of a print head is changed and a grant order of the 1st pigment ink of black and the 2nd pigment ink, and a treating solution is changed according to it.

[0163]Namely, in drawing 8, set array order of a print head to head 101Bk1, head 105S, and head 101Bk2 (the same as that of the above-mentioned Example 5 about other heads), and by this, The regurgitation of each is carried out to a print medium in the order of the 1st pigment ink of black, and the second pigment ink of a treating solution and black. Each distance between heads, the regurgitation frequency of each head, etc. are the same as that of the above-mentioned Example 2.

[0164]According to this example, after mobilization of the reactant of ink and a treating solution is given to the 1st pigment ink and the 2nd pigment ink, compared with the case where a treating solution is given, it can do less and generating of mist can be

controlled further.

[0165]Although the 1st pigment ink of black shall be breathed out from head 101Bk1 and the regurgitation of the 2nd pigment ink of black shall be carried out from head 101Bk2 in the above-mentioned explanation, Contrary to this, the 2nd pigment ink of black is breathed out from head 101Bk1, it may be made to carry out the regurgitation of the 1st paints of black from head 101Bk2, and the same effect as \*\*\*\* can be acquired also by this composition.

[0166](Example 7) Drawing 9 is a side view showing the outline composition of the printing equipment of the full line type concerning the example of further others of this invention. The same \*\* is described to the element shown in drawing 5, and the same element, and the details of the explanation are omitted.

[0167]Each print head of 101 g of recording head groups, Each head (the cyanogen head 101C, the magenta head 101M, the yellow head 101Y) which carries out the regurgitation of the color ink including head 101Bk which carries out the regurgitation of the black ink explained by the above-mentioned embodiment, and a treating solution presentation is arranged along the transportation direction A of the recording form 103 as the graphic display. And the character of black and the print of a color picture are attained by carrying out the regurgitation of the ink of each color by each print head.

[0168]In this example, each ink of cyanogen, magenta, and yellow having contained the treating solution breathed out from the heads 101C, 101M, and 101Y about the ink of the black breathed out from head 101Bk using addition system ink, respectively used hypertonicity ink.

[0169]The presentation of each ink used by this example is as follows. A mass part shows the rate of each ingredient.

[0170]

[Table 12]

[0171]

[Table 13]

[0172](It is  $\text{S}=\text{SO}_3\text{Na}$  among the above-mentioned structural formula.)

[0173]

[Table 14]

[0174]

[Table 15]

[0175]Ka value of this black ink was  $0.33 \text{ (ml/m}^2\text{ and msec}^{1/2}\text{)}$ . The above-mentioned pigment dispersion liquid 1 and 2 is respectively stated to Example 1-1.

[0176]Discharge quantity of each print head was taken as about 15 pl(s) (pico liter) per one regurgitation. Color ink was later given to the pixel which gave black ink, such as a black character. The amount of grants of the color ink was made into 8% to black ink. That is, it could be yellow ink 8% magenta ink 8% cyan ink 8% to black ink 100%.

That is, the sum total of 3 ink of cyan ink, magenta ink, and yellow ink is 24% to black ink 100%.

[0177]The result as the above-mentioned Example 1-3 with same OD, feathering and edge sharpness, waterproof manifestation time, and fixability that are the printing quality of the black of this example was obtained.

[0178](Example 8) Drawing 10 is a side view showing the outline composition of the printing equipment of the full line type concerning the example of further others of this invention. The same numerals are described to the element shown in drawing 5, and the same element, and the details of the explanation are omitted. Each print head of 101 g of recording head groups, Head 101Bk which carries out the regurgitation of the black ink explained by the above-mentioned embodiment, Each head (the cyanogen head 101C, the magenta head 101M, the yellow head 101Y) which carries out the regurgitation of the magenta and yellow ink which do not include the cyan ink \*\*\*\* treating solution presentation including a treating solution presentation is arranged along the transportation direction A of the recording form 103 as the graphic display. And the character of black and the print of a color picture are attained by carrying out the regurgitation of the ink of each color by each print head.

[0179]In this example, each ink of cyanogen, magenta, and yellow having contained the treating solution breathed out from the heads 101C, 101M, and 101Y about the ink of the black breathed out from head 101Bk using addition system ink, respectively used hypertonicity ink. The presentation of each ink used by this example is as follows. A mass part shows the rate of each ingredient.



[0180]  
[Table 16]

[0181]  
[Table 17]

[0182](It is  $\text{S}=\text{SO}_3\text{Na}$  among the above-mentioned structural formula.)  
[0183]  
[Table 18]

[0184]  
[Table 19]

[0185]Ka value of this black ink was  $0.33 \text{ (ml/m}^2\text{ and msec}^{1/2}\text{)}$ . The above-mentioned pigment dispersion liquid 1 and 2 is respectively stated to Example 1-1.  
[0186]Discharge quantity of each print head was taken as about 15 pl(s) (pico liter) per

one regurgitation. Color ink was later given to the pixel which gave black ink, such as a black character. Cyan ink was given in order to demonstrate the characteristic of a treating solution to up to black ink. cyan ink independent grant -- although it is good, in order to prepare a color tone and to search for better fixability, magenta ink and yellow ink are also given. The amount of grants of the color ink was made into 8% to black ink. That is, it could be yellow ink 8% magenta ink 8% cyan ink 8% to black ink 100%. That is, the sum total of 3 ink of cyan ink, magenta ink, and yellow ink is 24% to black ink 100%.

[0187]The result as the above-mentioned Example 1-3 with same OD, feathering and edge sharpness, waterproof manifestation time, and fixability that are the printing quality of the black of this example was obtained.

[0188]When changing the order of printing in color in addition to the order of the above-mentioned cyanogen, magenta, and yellow, it is good to add polyvalent metallic salt or polyvalent metal ion to the ink printed to the next of black. In that case, it is not necessary to add polyvalent metallic salt or ion to the 2nd and the 3rd ink in color.

[0189]

[Effect of the Invention]According to this invention, the treating solution which reacts the 1st paints, 2nd paints, and 2nd paints to the ink containing a polymers dispersing agent and this ink is used, By giving this ink previously to a print medium, and giving the treating solution which contains polyvalent metal ion or its salt succeeding so that this treating solution and this ink may be mixed by the print medium by a liquid state. It has high OD, and excels in edge sharpness, and also a picture with few strike-throughs to the print medium of a picture can be acquired. The late fixing speed and the insufficient fixability which were made into the fault of further conventional pigment ink are also substantially improvable.

[0190]If what has a late infiltration speed is used as ink, even if there is time for time until a treating solution is given next to permeate for a long time, quantity of the color material which stops at a print-medium layer part can be increased, and an OD value can be increased further. What is called feathering can also be controlled as an effect of using ink with a slow infiltration speed itself.

[0191]According to this invention, it can suppress effectively that "exudation" or "mist" arises around an image dot.

[0192]Especially when a treating solution is given and ink is further given after giving ink, in control of improvement in an OD value, "mist", or feathering, it becomes remarkable especially. If a treating solution is made into the thing of a hypertonicity, comparatively good fixability can also be acquired.

[0193]When the infiltration speed of a penetrant is carried out with  $K_a$  value by a Bristow procedure more than  $5.0 \text{ (ml/m}^2\text{andsec}^{1/2}\text{)}$ , a treating solution becomes a thing of comparatively high perviousness, and it becomes possible to speed up fixing speed.

[0194]When giving in order of the 1st ink, the 2nd ink, and a treating solution, the effect that there are few strike-throughs can be acquired.

[0195]The polymers dispersing agent for the 1st paints concerning this invention, and the 2nd paints and the 2nd paints, So that a treating solution may be given and also the 2nd ink or 1st ink may be given, after dividing, preparing the 1st ink and 2nd ink and giving this 1st ink or the 2nd ink to a print medium, Since the 1st paints, 2nd paints, and treating solution are mixed on a print medium when a treating solution is given between the 1st ink and the 2nd ink or between the 2nd ink and the 1st ink, it can ease that phenomena, such as "exudation", arise in an image dot. As a result, an OD value is high and the high-definition print which was excellent in edge sharpness can be performed. By using the thing of comparatively high perviousness for a treating solution, the reactant of the 1st and 2nd ink etc. and a treating solution also shows high perviousness,

and it becomes possible to speed up an infiltration speed as a whole. As a result, it becomes possible to be able to gather fixing speed and to realize a high-speed print.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing 1 is a key map which illustrates constructively "exudation" phenomenon of the reactant at the time of making a treating solution react to ink.

[Drawing 2] Drawing 2 is a key map which illustrates constructively the dot formation at the time of making a treating solution react, after giving ink to a print medium in one embodiment of this invention.

[Drawing 3] They are an approximate account figure in the state where the ink concerning drawing 3 (a) this invention made it give the print-medium surface, and an approximate account figure in the state where conventional pigment ink made drawing 3 (b) give the print-medium surface.

[Drawing 4] Drawing 4 is a key map which illustrates constructively the dot formation at the time of making it react to a treating solution, after mixing pigment ink and dye ink with a print medium in one embodiment of this invention.

[Drawing 5] Drawing 5 is a side view showing the outline composition of the printing equipment concerning one example of this invention.

[Drawing 6] Drawing 6 is a perspective view showing the printing equipment concerning another example of this invention.

[Drawing 7] Drawing 7 is a mimetic diagram showing the head configuration of the printing equipment concerning the example of further others of this invention.

[Drawing 8] Drawing 8 is a perspective view showing the printing equipment concerning another example of this invention.

[Drawing 9] Drawing 9 is a side view showing the outline composition of the printing equipment concerning the example of further others of this invention.

[Drawing 10] Drawing 10 is a side view showing the outline composition of the printing equipment concerning other examples of this invention.

[Drawing 11] Drawing 11 is a side view showing the outline composition of the printing equipment concerning other embodiments of this invention.

[Description of Notations]

Id Dye ink

P Print medium

S Treating solution

Ip Pigment ink

Im Ink

v1 The infiltration speed of the pigment ink to a print medium

v2 The infiltration speed of the dye ink to a print medium

v3 The infiltration speed of the treating solution to a print medium

Ka Proportionality coefficient

t Lapsed time

V Permeation quantity

tw Wet time

Distance between the head of Di pigment ink, and the head of a treating solution

1 Printing equipment

5 Printing equipment

101g head group

101 (Bk1, Bk2, S, C, M, Y, C1, C2, M1, M2, Y1, Y2) Print head (discharge part)

103 Recording form  
104 Platen  
105 Feeding part  
107 Carriage  
108 (Bk, S, C, M, Y) Ink tank  
109 Guide rail  
111 Transportation belt  
112 and 113 Roller  
114 Resist roller  
115 Guide plate  
116 Stocker  
126 Print section

---

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-86707

(P2002-86707A)

(43) 公開日 平成14年3月26日 (2002.3.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 C 0 5 6
B 4 1 M 5/00		C 0 9 D 11/00	2 H 0 8 6
C 0 9 D 11/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Z 4 J 0 3 9
			1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数53 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2001-188702(P2001-188702)

(22) 出願日 平成13年6月21日 (2001.6.21)

(31) 優先権主張番号 特願2000-187016(P2000-187016)

(32) 優先日 平成12年6月21日 (2000.6.21)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 藤元 康徳

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 小坂橋 規文

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

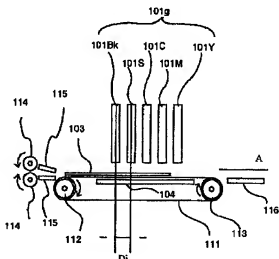
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットプリント装置およびインクジェットプリント方法

## (57) 【要約】

【課題】 顔料インクと処理液を用いたインクジェットプリント記録技術を利用して、より高品質なプリントを得るためのインクジェットプリント装置およびプリント方法を提供すること。

【解決手段】 該インクジェットプリント装置の一態様は、プリント媒体に対して、顔料を水性媒体中に分散状態で含むインクを付与するインク吐出部と、該インクと反応する処理液を付与する処理液吐出部と、該プリント媒体への該インクの付与後に該処理液を付与するための制御手段とを設けてインクジェットプリント装置を構成し、インクの付与後に処理液が付与される操作が少なくとも記録操作中に含まれるように制御手段で制御する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プリント媒体に対して、顔料を水性媒体中に分散状態を含むインクを付与するインク吐出部と、該インクと反応する処理液を付与する処理液吐出部と、該プリント媒体への該インクの付与後に該処理液を付与するための制御手段とを有するインクジェットプリント装置であって、

該インクは、水性媒体と、第1の顔料と、第2の顔料と、高分子分散剤とを含み、前記第1の顔料が、少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して該第1の顔料の表面に結合されている自己分散型顔料であり、該第2の顔料が該高分子分散剤によって該水性媒体に分散させることができる顔料であり、該高分子分散剤が第1の顔料の表面に結合されている基と同極性の高分子分散剤およびノニオン性の高分子分散剤の少なくとも一方であり、

該処理液は多価金属陽イオン及びその塩の少なくとも一方を含み、プリント媒体上で該処理液と該インクとが液体状態で接するように付与されたときには、該インクに含まれる少なくとも一方の顔料を凝集させるものであり、

前記制御手段が、前記インク吐出部と前記処理液吐出部のそれぞれに対して、これらの吐出部から前記インクと前記処理液とが別々にプリント媒体に付与され、該プリント媒体において該インクと該処理液とがそれぞれ液体状態で混合される制御を行うものであることを特徴とするインクジェットプリント装置。

【請求項2】 プリント媒体に対して、顔料を水性媒体中に分散状態を含むインクを付与するインク吐出部と、該インクと反応する処理液を付与する処理液吐出部と、該プリント媒体への該インクの付与後に該処理液を付与するための制御手段とを有するインクジェットプリント装置であって、

該インクは、水性媒体と、第1の顔料と、第2の顔料と、高分子分散剤とを含み、前記第1の顔料が、少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して該第1の顔料の表面に結合されている自己分散型顔料であり、該第2の顔料が該高分子分散剤によって該水性媒体に分散させることができる顔料であり、該高分子分散剤が第1の顔料の表面に結合されている基と同極性の高分子分散剤およびノニオン性の高分子分散剤の少なくとも一方であり、

該処理液は多価金属陽イオン及びその塩の少なくとも一方を含み、プリント媒体上で該処理液と該インクとが液体状態で接するように付与されたときには、該インクに含まれる少なくとも一方の顔料を凝集させるものであり、

前記制御手段は、前記インク吐出部と前記処理液吐出部のそれぞれに対して、これらの吐出部から前記インクと前記処理液とが別々に前記プリント媒体に付与され、該プ

リント媒体において該インクと該処理液とがそれぞれ液体状態で混合されるようにし、且つこれらの液体状態で混合状態に対して更に前記インクを液体で混合させる制御を行うものであることを特徴とするインクジェットプリント装置。

【請求項3】 プリント媒体に対して、顔料を水性媒体中に分散状態を含むインクを付与するインク吐出部と、該インクと反応する処理液を付与する処理液吐出部と、該インクの付与後に該処理液を付与するための制御手段とを有するインクジェットプリント装置であって、該インクは、水性媒体と、第1の顔料と、第2の顔料と、高分子分散剤とを含み、前記第1の顔料が、少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して該第1の顔料の表面に結合されている自己分散型顔料であり、該第2の顔料が該高分子分散剤によって該水性媒体に分散させることができる顔料であり、該高分子分散剤が第1の顔料の表面に結合されている基と同極性の高分子分散剤およびノニオン性の高分子分散剤の少なくとも一方であり、

該処理液は多価金属陽イオン及びその塩の少なくとも一方を含み、プリント媒体上で該処理液と該インクとが液体状態で接するように付与されたときには、該インクに含まれる少なくとも一方の顔料を凝集させるものであり、

前記インク吐出部が該インクを吐出する少なくとも1つの顔料インク吐出部を有し、前記制御手段が、該顔料インク吐出部と前記処理液吐出部とを所定の位置関係で配設する吐出部の配設手段と、該配設手段に配設される各吐出部とプリント媒体とを相対的に移動させるとともに、それぞれの吐出部から該インクおよび該処理液をそれぞれ吐出させ、プリント媒体において該インクおよび該処理液を混合させる制御を行う吐出制御手段と、を具えたことを特徴とするインクジェットプリント装置。

【請求項4】 前記アニオン性基が、下記に示すアニオン性基の中から選択される少なくとも1つである請求項1～3のいずれかに記載のインクジェットプリント装置：

—COOM、—SO<sub>3</sub>M、—PO<sub>3</sub>HM及び—PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>（ここで、これらのMはそれぞれ独立して、水素原子か、アルカリ金属か、アンモニウムか、あるいは有機アンモニウムを表す）。

【請求項5】 前記他の原子団は、炭素数1～12のアルキレン基か、置換基を有しても良いフニレン基か、あるいは置換基を有しても良いナフチレン基である請求項1～3のいずれかに記載のインクジェットプリント装置。

【請求項6】 前記第1の顔料の粒子の約80%以上が粒径0.05～0.3μmである請求項1～3のいずれかに記載のインクジェットプリント装置。

【請求項7】 前記第1の顔料の粒子の約80%以上が

粒径0.1～0.25 μmである請求項6に記載のインクジェットプリント装置。

【請求項8】 前記第2の顔料がその表面に高分子分散剤を吸着することにより分散されている請求項1～3のいずれかに記載のインクジェットプリント装置。

【請求項9】 前記高分子分散剤がスルホン酸系高分子分散剤およびカルボン酸系高分子分散剤の少なくとも一方である請求項1～3のいずれかに記載のインクジェットプリント装置。

【請求項10】 前記第2の顔料が、すくなくとも構造の異なる2種類の顔料を含む請求項1～3のいずれかに記載のインクジェットプリント装置。

【請求項11】 前記第1の顔料と第2の顔料との質量比率が5/95～97/3の範囲である請求項1～3のいずれかに記載のインクジェットプリント装置。

【請求項12】 前記第1の顔料と第2の顔料との質量比率が10/90～95/5の範囲である請求項11に記載のインクジェットプリント装置。

【請求項13】 前記第1の顔料と第2の顔料との質量比率が9/1～4/6の範囲である請求項12に記載のインクジェットプリント装置。

【請求項14】 前記第1の顔料を第2の顔料よりも多く含む請求項1～3のいずれかに記載のインクジェットプリント装置。

【請求項15】 前記第1の顔料および第2の顔料の少なくとも一方はカーボンブラックである請求項1～3のいずれかに記載のインクジェットプリント装置。

【請求項16】 該インクが更に該第1の顔料の表面に結合されている基と同一の極性の染料を含んでいる請求項1～3のいずれかに記載のインクジェットプリント装置。

【請求項17】 該染料がアニオン性染料である請求項16に記載のインクジェットプリント装置。

【請求項18】 該染料が酸性染料、直接染料および反応性染料から選ばれる少なくとも一つである請求項17に記載のインクジェットプリント装置。

【請求項19】 該アニオン染料がスアゾ骨格またはトリスアゾ骨格を有する請求項18に記載のインクジェットプリント装置。

【請求項20】 該インクは、ブラックインクである請求項1～3のいずれかに記載のインクジェットプリント装置。

【請求項21】 前記配設手段は、所定方向において該顔料インク吐出部、処理液吐出部の順序で配設し、前記吐出制御手段は、前記各吐出部から該インク、該処理液の順にプリント媒体に吐出させて順次混合させるものである請求項3に記載のインクジェットプリント装置。

【請求項22】 前記配設手段は、所定方向において該顔料インク吐出部、処理液吐出部、該顔料インク吐出部の順序で配設し、前記吐出制御手段は、前記各吐出部から

ら該インク、該処理液、該インクの順にプリント媒体に吐出させて順次混合させるものである請求項3に記載のインクジェットプリント装置。

【請求項23】 前記配設手段は、前記顔料インク吐出部および前記処理液吐出部の配設位置に絡めて、シアンインクを吐出するシアンインク吐出部と、マゼンタインクを吐出するマゼンタインク吐出部と、イエローインクを吐出するイエローインク吐出部とをさらに配設するものである請求項3に記載のインクジェットプリント装置。

【請求項24】 前記処理液は、その浸透速度が、プリストウ法による $Ka$ 値で $5.0 \text{ (ml/m}^2 \cdot \text{sec}^{1/2})$ 以上である請求項1～3のいずれかに記載のインクジェットプリント装置。

【請求項25】 前記顔料インク吐出部および前記処理液吐出部は、前記相対的に移動するプリント媒体におけるプリント領域の全幅に対応した範囲でそれぞれインク吐出口および処理液吐出口が配設されている請求項3に記載のインクジェットプリント装置。

【請求項26】 前記顔料インク吐出部および前記処理液吐出部を前記配設手段による位置関係を維持してプリント媒体に対して移動を行う駆動手段を更に具え、前記吐出制御手段は該駆動手段を制御することによりプリント媒体に対する各吐出部の走査を行って当該相対移動を行わせる請求項3に記載のインクジェットプリント装置。

【請求項27】 前記顔料インク吐出部および前記処理液吐出部は、熱エネルギーを利用してそれぞれインクおよび処理液に気泡を生じさせ、該気泡の圧力によってそれぞれインクおよび処理液を吐出する請求項3に記載のインクジェットプリント装置。

【請求項28】 前記インクは、浸透速度が、プリストウ法による $Ka$ 値で $1.0 \text{ (ml/m}^2 \cdot \text{sec}^{1/2})$ 未満である請求項24のいずれかに記載のインクジェットプリント装置。

【請求項29】 プリント媒体に対して、顔料を水性媒体中に分散状態で含むインクを付与するインク吐出部と、該インクと反応する処理液を付与する処理液吐出部と、該プリント媒体への該インクの付与後に該処理液を付与するための制御手段とを有するインクジェットプリント装置であって、該インクは、水性媒体と、第1の顔料と、第2の顔料と、高分子分散剤とを含み、前記第1の顔料が、少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して該第1の顔料の表面に結合されている自己分散型顔料であり、該第2の顔料が該高分子分散剤によって該水性媒体に分散させることができる顔料であり、該高分子分散剤が第1の顔料の表面に結合されている基と同極性の高分子分散剤および/またはアニオン性の高分子分散剤の少なくとも一方であり、該処理液は $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Cu}^{++}$ 、 $\text{Ni}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Zn}^{++}$ 、 $\text{Ba}$

$\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ 及び $\text{Y}^{3+}$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの多価金属陽イオン、またはその塩、または多価金属陽イオンとその塩の両方を含む処理液であり、

前記制御手段が、前記インク吐出部前記処理液吐出部のそれぞれに対して、これらの吐出部から前記インクと前記処理液とが別々にプリント媒体に付与され、該プリント媒体において該インクと該処理液とがそれぞれ液状で混合される制御を行うものであることを特徴とするインクジェットプリント装置。

【請求項30】 プリント媒体に対して、顔料を水性媒体中に分散状態で含むインクを付与するインク吐出部と、該インクと反応する処理液を付与する処理液吐出部と、該プリント媒体への該インクの付与後に該処理液を付与するための制御手段とを有するインクジェットプリント装置であって、前記インクは、

少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して表面に結合されている自己分散型顔料を水性媒体中に含む第1のインクと、

水性媒体と、高分子分散剤によって該水性媒体に分散させることができる顔料と、該第1の顔料の表面に結合されている基と同極性の高分子分散剤およびノニオン性の高分子分散剤の少なくとも一方と、を含む第2のインクとを含む、

該処理液は多価金属陽イオン及びその塩の少なくとも一方を含み、プリント媒体上で該処理液と該インクとが液体状態で接するように付与されたときには、該第1及び第2のインクに含まれる少なくとも一方の顔料を凝集させるものであり、

前記制御手段が、前記第1のインクと、前記第2のインクと、前記処理液とをそれぞれ別々にプリント媒体に、該プリント媒体上で各々が液状で接触するように付与する制御を行うものであることを特徴とするインクジェットプリント装置。

【請求項31】 プリント媒体上に画像を記録する工程を含むインクジェットプリント方法において、インクをインクジェット記録方法を用いてプリント媒体上に付着させる第1の工程：および該インクとの反応性を有する処理液を該プリント媒体上に付着させる第2の工程：を含む、

該インクは、第1の顔料及び第2の顔料を水性媒体中に分散状態で含み、該第1の顔料が少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して表面に結合されている自己分散型顔料であり、該第2の顔料が高分子分散剤によって該水性媒体に分散させることのできる顔料であり、該インクは更に該第1の顔料の表面に結合されている基と同極性の高分子分散剤およびノニオン性の高分子分散剤の少なくとも一方を含むインクであり、該処理液は多価金属陽イオン及びその塩の少なくとも一

方を含み、プリント媒体上で該処理液と該第1及び第2のインクとが液体状態で接するように付与されたときには、該第1のインク及び該第2のインクの各々に含まれている顔料の少なくとも一方を凝集させるものであり、また、該第2の工程は該第1の工程に引続く、もしくは実質的に同時に、該プリント媒体上で該インクと該処理液とが液体状態で接する様に行うことを特徴とするインクジェットプリント方法。

【請求項32】 前記第1及び第2の工程に引き続き、更に該インクを該プリント媒体上の該インクと該処理液との混合液に対して液体状態で混合される様に該プリント媒体上に付与する第3の工程を更に含む請求項31に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項33】 前記処理液は、その浸透速度が、プリストウ法によるKa値で $5.0 \text{ (ml/m}^2 \cdot \text{msec}^{1/2})$ 以上である請求項31に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項34】 前記インクは、浸透速度が、プリストウ法によるKa値で $1.0 \text{ (ml/m}^2 \cdot \text{msec}^{1/2})$ 未満である請求項31に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項35】 前記アニオン性基が、下記に示すアニオン性基の中から選択される少なくとも1つである請求項31に記載のインクジェットプリント方法：  
 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{PO}_3\text{HM}$ 及び $-\text{PO}_3\text{M}_2$   
 (ここで、これらのMはそれぞれ独立して、水素原子か、アルカリ金属か、アンモニウムか、あるいは有機アンモニウムを表す)。

【請求項36】 前記原子団は、炭素数1〜12のアルキレン基か、置換基を有しても良いフェニレン基か、あるいは置換基を有しても良いフチレン基である請求項31に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項37】 前記第1の顔料の粒子の約80%以上が粒径 $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ である請求項31に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項38】 前記第1の顔料の粒子の約80%以上が粒径 $0.1 \sim 0.25 \mu\text{m}$ である請求項31に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項39】 前記第2の顔料がその表面に高分子分散剤を吸着することにより分散されている請求項31に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項40】 前記高分子分散剤がスルホン酸系高分子分散剤およびカルボン酸系高分子分散剤の少なくとも一方である請求項31に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項41】 前記第2の顔料が、すくなくとも構造の異なる2種類の顔料を含む請求項31に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項42】 前記第1の顔料と第2の顔料との質量比率が $5/9 \sim 9/7/3$ の範囲である請求項31に記載



載のインクジェットプリント方法。

【請求項43】 前記第1の顔料と第2の顔料との質量比率が $10/90 \sim 95/5$ の範囲である請求項42に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項44】 前記第1の顔料と第2の顔料との質量比率が $9/1 \sim 4/6$ の範囲である請求項43に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項45】 前記第1の顔料を第2の顔料よりも多く含む請求項31に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項46】 前記第1の顔料および第2の顔料の少なくとも一方はカーボンブラックである請求項31に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項47】 該インクが更に該第1の顔料の表面に結合されている基と同一の極性の染料を含んでいる請求項31に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項48】 該染料がアニオン性染料である請求項47に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項49】 該アニオン染料が酸性染料、直接染料および反応性染料から選ばれる少なくとも一つである請求項48に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項50】 該アニオン染料がスズアゾ骨格またはトリアゾ骨格を有する請求項48に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項51】 第1のインクと第2のインクと処理液とを各々プリント媒体上に互いが液体状態で接する様に付与する工程を含むプリント方法において、

該第1のインクが、少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して該第1の顔料の表面に結合されている自己分散型顔料を含んでいるものであり、該第2のインクが、高分散剤が添加して該水性媒体に分散させることができる顔料と該第1の顔料の表面に結合されている基と同極性の高分散剤およびノニオン性の高分散剤の少なくとも一方を含み、該処理液が多価金属イオン及びその塩の少なくとも一方を含み、プリント媒体上で該処理液と該第1のインク及び該第2のインクとが液体状態で接するように付与されたときには、該インク中の該第1の顔料及び該第2の顔料の少なくとも一方の顔料を凝集させるものであり、該第1のインクと該第2のインクの少なくとも一方を該プリント媒体に付与した後に該処理液を付与することを特徴とするインクジェットプリント方法。

【請求項52】 該第1のインク及び該第2のインクを該プリント媒体に付与した後に該処理液を付与する請求項51に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項53】 該第1のインク及び該第2のインクのどちらか一方を該プリント媒体に付与し、ついで該処理液を付与し、次に該処理液の付与前に付与しなかったインクを付与する工程を有する請求項51に記載のインクジェットプリント方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェットプリント装置およびプリント方法に関し、詳しくはインクおよびこのインク中の色材を不溶化させる液体（以下、処理液と呼称する）を用いてプリント用紙、OHP用紙等のプリント媒体に文字、画像等のプリントを行うインクジェットプリント装置およびプリント方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 インクジェットプリント方式は、低騒音、低ランニングコスト、高速プリントが可能、装置の小型化が容易、カラー化が容易である等の種々の利点を有し、プリンタ等において広く利用されている方式である。このようなプリンタ等では、一般に、吐出特性、定着性等のプリント特性やプリント画像のにじみや光学反射率、発色性等のプリント品位などの観点から用いるインクが選択される。ところで、インクは、その含有する色材により、染料インクと顔料インクの二種類に大別されることは広く知られたところである。このうち顔料インクは、染料インクに比べて耐水性、耐光性に優れ、また、鮮明な文字品位を可能とする等の利点を有している。その一方で、顔料インクは染料インクと比較してプリント媒体への定着に時間がかかったり、定着後の画像の耐擦過性も十分でない場合があり、また、1吐出動作によってノズルから吐出されるインクによってプリント媒体上に形成されるインクドットのサイズが小さくなる傾向がみられる。即ち、顔料インクに含まれる顔料は通常主に高分散剤の電気的反発力等を利用して、顔料粒子の凝集をもたらす顔料粒子間に作用する分子間力に打ち勝たせてインク中に安定に分散させているものである。従ってインク中には顔料の量に応じて高分散剤を添加する必要がある。このようなインクを普通紙上にインクジェット記録法を用いて印字すると、水分等のインクの溶媒の紙への浸透、及び空気中への蒸発により顔料同士が凝集する。この際、紙上での挙動としては高分散剤の量が多い程凝集力が強くなる。その為インクジェットヘッドから吐出された一定の体積を有するインクによりプリント媒体上に形成されるインクドットの径は小さく、また、紙に衝突した際のひずんだ形状に近いままのドット形状となる。よって画像を形成するのに十分な記録濃度を有し、かつ白すじ等の発生がないような記録に必要なドット径のインクドットを得る為には、インクジェットヘッドから吐出されるインク吐出体積を大きめに調整する必要がある。しかし、このような調整を行っても、高分散剤が吸着した顔料粒子の凝集力が強いことによる紙中への浸透性の低下と相まって、インクのプリント媒体への定着の遅延を招き、或いは記録画像の耐擦過性を低下させることがあった。

【0003】 ドット径の拡大、定着性の向上を図る為にインクのプリント媒体への浸透性の向上を目的としてイ

ンクに浸透剤を含有させることも考えられている。しかしこれはドット形状の劣化（いわゆるフェザリング等のドット周囲形状劣化）、紙の裏面へのインクの浸透（いわゆる裏抜け）等の高品位な記録画像を目指す上では好ましくない現象を併発する場合がある。また、色材がプリント媒体内部に浸透してしまうため、ドット径は比較的大きくてもインクドットのODはあまり高くない場合が多い。

【0004】更に、自己分散型の顔料を用いたインクが提案されており、このインクでは前記した分散剤によって分散せられた顔料を含むインクに比べて紙上での顔料の凝集力が弱いためか、ドット径の拡大を図ることができるが、未だ十分とはいえない。

【0005】このように記録画像の品位を左右する様々な要素、たとえばインクの定着性、インクドットの拡大、インクドット内でも濃度の均一性、インクドット自体の高い光学濃度を高いレベルで満たすようなプリント方法や装置は未だ研究の途上にある。

【0006】一方、インクジェットプリント技術において、印字品位や画像品位のより一層の向上（例えばプリント媒体上の画像の耐水性や光学濃度（OD）の向上等）を目的としてインク及び該インクと反応する処理液とを、プリント媒体上で該インクと処理液とが反応するように該プリント媒体上に付与する方法がこれまでに提案され、また、実用化されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、顔料インクの優れた特性を生かしつつ、顔料インク特有の課題を解決すべく、顔料インクと該顔料インクの顔料分散性を破壊するような該顔料インクとの反応性を有する処理液とを併用したインクジェット記録技術について検討を行った。その検討の一環として顔料インクをプリント媒体表面に付与した後、もしくは実質的に同時に該プリント媒体上の顔料インクと液体状態で混合されるように処理液を付与する記録プロセスを実施した。その結果として得られた画像の品質は必ずしも満足できるものでなく、顔料インク単独で形成した画像よりもむしろ品位が低下する場合さえ観察された。具体的には、例えば顔料インクとして高分子分散剤によって水性媒体中に分散させた顔料を含む顔料インクと該顔料インクと反応する処理液との組み合わせでは、インクドットのエリアファクターが小さいことに起因するODの低下が認められる場合があった。このような現象が生じる理由はあきらかでないが、インク中の顔料のプリント媒体上での凝集が処理液によって大幅に促進されたためではないかと考える。そのため顔料インクの打ち込み量を増やすことでエリアファクターを大きくし、ODの向上を図ることができる。この場合、定着性が劣ることが認められることがある。

【0008】また、顔料インクとして自己分散型の顔料

を含む顔料インクと該顔料インクと反応するような処理液Sとの組み合わせによって得られるプリント媒体上のドット（図1の501参照）には、図1に示す「しみ出し」もしくは「もや」と呼ばれる現象502が観察されることがあった。図2はこの現象の発生メカニズムを推定的に説明する図である。

【0009】自己分散型顔料を含み、高分子分散剤を含まない顔料インク1pがプリント媒体P（特に普通紙など）に付与された後（図2（a）参照）、重ねて処理液Sが付与されると、反応物503の生成が始まる（図2（b）参照）。そして、この反応が進行するとともに、同図（c）に示すように反応物によるほぼ円上のドットから放射状の「しみ出し」を生じ、ドット全体ではその周囲に「もや」がかかったような状態となる。このような「しみ出し」もしくは「もや」は、外見上は、周知のフェザリングと同様に認識されるため、プリント品位を劣化させるものである。

【0010】上述した「しみ出し」もしくは「もや」は、科学的或いはミクロ的には次のような現象であると推察している。分散剤なし顔料インクは、その処理液との反応において反応速度が比較的大きく、このため分散していた顔料は、瞬時に分散破壊を生じ、反応物のクラスターを生成するが、これとともに微細な粒子状の反応物をも生じさせる。そして、この粒子状の反応物は処理液のプリント媒体への浸透に伴って流れ出するため、その結果として上述の「しみ出し」が現れるものと考えられる。

【0011】以上の通り、顔料インクと処理液とを単純に組み合わせただけでは、本発明者が予測することのできない問題が生じることがある。

【0012】本発明者は上記したような新たな技術的知見に鑑みなされたものであり、顔料インクと処理液を用いたインクジェットプリント記録技術を利用して、より高品質なプリントを得るためのインクジェットプリント装置およびプリント方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様にかかるインクジェットプリント装置は、プリント媒体に対して、顔料を水性媒体中に分散状態で含むインクを付与するインク吐出部と、該インクと反応する処理液を付与する処理液吐出部と、該プリント媒体への該インクの付与後に該処理液を付与するための制御手段とを有するインクジェットプリント装置であって、該インクは、水性媒体と、第1の顔料と、第2の顔料と、高分子分散剤とを含み、前記第1の顔料が、少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して該第1の顔料の表面に結合されている自己分散型顔料であり、該第2の顔料が該高分子分散剤によって該水性媒体に分散されることができるとする顔料であり、該高分子分散剤が第1の顔料の表面に結合され

ている基と同極性の高分子分散剤およびノニオン性の高分子分散剤の少なくとも一方であり、該処理液は多価金属陽イオン及びその塩の少なくとも一方を含み、プリント媒体上で該処理液と該インクとが液体状態で接するように付与されたときには、該インクに含まれる少なくとも一方の顔料を凝集させるものであり、前記制御手段が、前記インク吐出部と前記処理液吐出部のそれぞれに対して、これらの吐出部から前記インクと前記処理液とが別々にプリント媒体に付与され、該プリント媒体において該インクと該処理液とがそれぞれ液状で混合される制御を行うものであることを特徴とするものである。

【0014】上記の目的を達成することのできる本発明の他の実施態様にかかるインクジェットプリント装置は、プリント媒体に対して、顔料を水性媒体中に分散状態で含むインクを付与するインク吐出部と、該インクと反応する処理液を付与する処理液吐出部と、該プリント媒体への該インクの付与後に該処理液を付与するための制御手段とを有するインクジェットプリント装置であって、該インクは、水性媒体と、第1の顔料と、第2の顔料と、高分子分散剤を含み、前記第1の顔料が、少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して該第1の顔料の表面に結合されている自己分散型顔料であり、該第2の顔料が該高分子分散剤によって該水性媒体に分散させることができる顔料であり、該高分子分散剤が第1の顔料の表面に結合されている基と同極性の高分子分散剤およびノニオン性の高分子分散剤の少なくとも一方であり、該処理液は多価金属陽イオン及びその塩の少なくとも一方を含み、プリント媒体上で該処理液と該インクとが液体状態で接するように付与されたときには、該インクに含まれる少なくとも一方の顔料を凝集させるものであり、前記制御手段は、前記インク吐出部と前記処理液吐出部のそれぞれに対して、これらの吐出部から前記インクと前記処理液とが別々に前記プリント媒体に付与され、該プリント媒体において該インクと該処理液とがそれぞれ液状で混合されるようにし、且つこれらの液状での混合状態に対して更に前記インクを液状で混合させる制御を行うものであることを特徴とするものである。

【0015】また、上記の目的を達成することのできるインクジェットプリント装置の他の実施態様は、プリント媒体に対して、顔料を水性媒体中に分散状態で含むインクを付与するインク吐出部と、該インクと反応する処理液を付与する処理液吐出部と、該インクの付与後に該処理液を付与するための制御手段とを有するインクジェットプリント装置であって、該インクは、水性媒体と、第1の顔料と、第2の顔料と、高分子分散剤とを含み、前記第1の顔料が、少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して該第1の顔料の表面に結合されている自己分散型顔料であり、該第2の顔料が該高分子分散剤によって該水性媒体に分散させることがで

きる顔料であり、該高分子分散剤が第1の顔料の表面に結合されている基と同極性の高分子分散剤およびノニオン性の高分子分散剤の少なくとも一方であり、該処理液は多価金属陽イオン及びその塩の少なくとも一方を含み、プリント媒体上で該処理液と該インクとが液体状態で接するように付与されたときには、該インクに含まれる少なくとも一方の顔料を凝集させるものであり、前記インク吐出部が該インクを吐出する少なくとも1つの顔料インク吐出部を有し、前記制御手段が、該顔料インク吐出部と前記処理液吐出部とを所定の位置関係で配設する吐出部の配設手段と、該配設手段に配設される各吐出部とプリント媒体とを相対的に移動させるとともに、それぞれの吐出部から該インクおよび該処理液をそれぞれ吐出させ、プリント媒体において該インクおよび該処理液を混合させる制御を行う吐出制御手段と、を具えたことを特徴とするものである。

【0016】また、上記の目的を達成することのできるインクジェットプリント装置の更に他の実施態様は、プリント媒体に対して、顔料を水性媒体中に分散状態で含むインクを付与するインク吐出部と、該インクと反応する処理液を付与する処理液吐出部と、該プリント媒体への該インクの付与後に該処理液を付与するための制御手段とを有するインクジェットプリント装置であって、該インクは、水性媒体と、第1の顔料と、第2の顔料と、高分子分散剤とを含み、前記第1の顔料が、少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して該第1の顔料の表面に結合されている自己分散型顔料であり、該第2の顔料が該高分子分散剤によって該水性媒体に分散させることができる顔料であり、該高分子分散剤が第1の顔料の表面に結合されている基と同極性の高分子分散剤およびノニオン性の高分子分散剤の少なくとも一方であり、該処理液は  $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Cu}^{++}$ 、 $\text{Ni}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Zn}^{++}$ 、 $\text{Ba}^{++}$ 、 $\text{Al}^{+++}$ 、 $\text{Fe}^{+++}$ 、 $\text{Cr}^{+++}$ 、 $\text{Co}^{++}$ 、 $\text{Fe}^{++}$ 、 $\text{La}^{++}$ 、 $\text{Nd}^{+++}$ 及び $\text{Y}^{+++}$ からなる群から選ばれた少なくとも1つの多価金属陽イオン、またはその塩、または該多価金属陽イオンとその塩の両方を含む処理液であり、前記制御手段が、前記インク吐出部と前記処理液吐出部のそれぞれに対して、これらの吐出部から前記インクと前記処理液とが別々にプリント媒体に付与され、該プリント媒体において該インクと該処理液とがそれぞれ液状で混合される制御を行うものであることを特徴とするものである。

【0017】更に、上記の目的を達成することのできるインクジェットプリント装置の他の実施態様は、プリント媒体に対して、顔料を水性媒体中に分散状態で含むインクを付与するインク吐出部と、該インクと反応する処理液を付与する処理液吐出部と、該プリント媒体への該インクの付与後に該処理液を付与するための制御手段とを有するインクジェットプリント装置であって、前記インクは、少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは

他の原子団を介して表面に結合されている自己分散型顔料を水性媒体中に含む第1のインクと、水性媒体と、高分散分散剤によって該水性媒体に分散させることができる顔料と、該第1の顔料の表面に結合されている基と同極性の高分散分散剤およびノニオン性の高分散分散剤の少なくとも一方と、を含む第2のインクとを含む、該処理液は多価金属陽イオン及びその塩の少なくとも一方を含む、プリント媒体上で該処理液と該インクとが液体状態で接するように付与されたときには、該第1及び第2のインクに含まれる少なくとも一方の顔料を凝集させるものであり、前記制御手段が、前記第1のインクと、前記第2のインクと、前記処理液とをそれぞれ別々にプリント媒体に、該プリント媒体上で各々が液状で接触するように付与する制御を行うものであることを特徴とするものである。

【0018】次に、上記の目的を達成することのできるインクジェットプリント方法の実施態様は、プリント媒体上に画像を記録する工程を含むインクジェットプリント方法において、インクをインクジェット記録方法を用いてプリント媒体上に付着させる第1の工程：および該インクとの反応性を有する処理液を該プリント媒体上に付着させる第2の工程：を含み、該インクは、第1の顔料及び第2の顔料を水性媒体中に分散状態で含み、該第1の顔料が少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して表面に結合されている自己分散型顔料であり、該第2の顔料が高分散分散剤によって該水性媒体に分散させることのできる顔料であり、該インクは更に該第1の顔料の表面に結合されている基と同極性の高分散分散剤およびノニオン性の高分散分散剤の少なくとも一方を含むインクであり、該処理液は多価金属陽イオン及びその塩の少なくとも一方を含む、プリント媒体上で該処理液と該第1及び第2のインクとが液体状態で接するように付与されたときには、該第1のインク及び該第2のインクの各々に含まれている顔料の少なくとも一方を凝集させるものであり、また、該第2の工程は該第1の工程に引き続いて、もしくは実質的に同時に、該プリント媒体上で該インクと該処理液とが液体状態で接する様に行うことを特徴とするものである。

【0019】また、上記の目的を達成することのできるインクジェットプリント方法の他の実施態様は、第1のインクと第2のインクと処理液とを各々プリント媒体上で互いが液体状態で接する様に付与する工程を含むプリント方法において、該第1のインクが、少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して該第1の顔料の表面に結合されている自己分散型顔料を含んでいるものであり、該第2のインクが、高分散分散剤によって該水性媒体に分散させることのできる顔料と該第1の顔料の表面に結合されている基と同極性の高分散分散剤およびノニオン性の高分散分散剤の少なくとも一方とを含む、該処理液が多価金属陽イオン及びその塩の少

なくとも一方を含む、プリント媒体上で該処理液と該第1のインク及び該第2のインクとが液体状態で接するように付与されたときには、該インク中の該第1の顔料及び該第2の顔料の少なくとも一方の顔料を凝集させるものであり、該第1のインクと該第2のインクの少なくとも一方を該プリント媒体に付与した後には該処理液を付与することを特徴とするものである。

【0020】そして上記したような各態様にかかる発明によれば、非常にODが高く、エッジシャープネスが高い、より高品位な画像を得ることができ、且つ耐擦過性、定着性の向上などの種々のメリットを得られるものである。なお第1の顔料と第2の顔料を含むインクの付与に引き続く、あるいは実質的に同時に多価金属陽イオンあるいはその塩を含む処理液の付与がかかる効果をもたらす理由は明らかでない。

【0021】しかし本発明をめぐる複数の実験によつて、以下のような事実を本発明者は確認している。即ち、該第1と第2の顔料とを含むインクをプリント媒体に付与すると図3(a)に示したようにプリント媒体Pの表面にインクが所定の広がりを持ったドットが形成される。そしてこのインクドットのサイズ（径：d1）は、図3(b)に示す従来の顔料インク（高分散分散剤によって顔料を分散させたインクや自己分散型顔料を含むインク）のサイズ（径：d2）と比較して大きい（d1>d2）。このような現象が観察される理由は明らかでないが、以下のようなメカニズムによるものと推察される。即ち高分散分散剤が吸着した第2の顔料と第1の顔料とはインク中においては電気的に反発し、高分散分散剤で分散している顔料のみのインクに比べて顔料の凝集力が弱くなっている。このようなインクが紙面に印字されると、第2の顔料には高分散分散剤が吸着しているため、インク中の色材は紙の厚み方向には浸透し難い。一方紙面（横）方向に対しては、第2の顔料と高分散分散剤を含むインクの場合はインクの溶媒の紙への浸透、蒸発による水分の減少とともに急速に高分子同士が絡み合っており、あるいは高分子が顔料間に架橋することによって、顔料が強く凝集してしまうのに対し、本発明にかかるインクは第1の顔料が混在していることによって上記高分子の絡み合い、または架橋を防止あるいは抑制し、また、第1の顔料と高分散分散剤との反応によってインク中の顔料同士の強力な分子間力が緩和され、その結果としてインクが紙面の横方向に拡散しやすくなっており、しかもその拡散は緩和されているものの顔料同士の凝集力の影響を受けているために無秩序な拡散とはなっていないものと考えられる。

【0022】そしてこのようにプリント媒体面上に均一に広く拡散したインクドットに多価金属陽イオンあるいは塩を含む処理液Sが付与されると（図2(b)および(c)参照）、該インクと該処理液との界面で反応（顔料と多価金属陽イオンとの間のイオン反応や塩析等を含

む)が生じ、インク中に安定に分散している第1の顔料や第2の顔料は析出し、あるいは析出しやすくなることになる。しかし、先に述べたようにインクドットが広く拡散しているため処理液との反応部位も従来のインクの場合と比較して多く、しかもインクドットが大きく広がっていることからインクドットの厚み ( $t_1$ ) も従来のインクドットのプリント媒体表面における厚み ( $t_2$ ) と比較して薄く、処理液との反応もごく短時間で終了するものと考えられる。これにより本発明においては定着時間の短縮や定着性の向上、さらにはインクドットのエッジシャープネスの向上がもたらされるものと推測される。そしてかかるメカニズムから、本発明の奏する効果は、インクが処理液よりも先、もしくは実質的に同時にプリント媒体に付与される系に特有のものであることが理解されよう。

【0023】また、本発明において処理液をプリント媒体に対して浸透性に優れたものとした場合、定着性やインクドットのエッジシャープネスはより一層優れたものとなる。これはプリント媒体表面においてインクと処理液が反応しつつ、処理液の浸透力によって水を含む溶媒がより浸透性となってプリント媒体中に浸透しているためと考えられる。一般に色材をプリント媒体に浸透させた場合には光学濃度の低下を伴うことが多いが、本発明のように処理液の付与に先立ってインクを付与する場合にはODの低下をもたらすほどには顔料がプリント媒体に浸透することは発明者でない。むしろ処理液との反応によって色材はプリント媒体の表面とその近傍にとどまりやすく、その結果、ODは処理液を用いない場合と比較してもより向上するとの知見も得られている。

【0024】更に、本発明において、該インク中の第1の顔料と第2の顔料の種類や比率に対応して用いる多価金属イオンあるいはその塩を最適化し、更には濃度も最適化した処理液を用いることによって、より一層の高画質化を図ることができる。

【0025】また、本態様において、該インク中の第1の顔料と第2の顔料の種類や比率に応じて、処理液のプリント媒体に対する付与量を変えることは、より一層の高画質化を図る上で好ましいものである。

【0026】その結果、ODが高く「もや」のない、そして定着性に優れた極めて高品位な画像を短い定着時間でプリント媒体上に形成することが可能となる。

【0027】

【発明の実施の形態】(実施形態1-1) 本発明の一実施形態にかかるインクジェット記録方法は、第1の顔料と第2の顔料とを含むインクをプリント媒体に付与した後、あるいは実質的に同時に該インクと反応する多価金属イオンあるいはその塩を含む処理液とを該プリント媒体に付与して該プリント媒体上で該インクと該処理液とを液体状態で接触させ反応させることによって画像ドットを形成する工程を含む。なおここで反応とは、プリント

媒体上で該インクと該処理液とが液体状態で接触したときに、該インク中に安定に分散させられていた第1の顔料及び第2の顔料のうちの少なくとも一方が凝集し、析出することを指す。かかる反応が生じる理由としては、例えば第1の顔料表面のアニオン性基と該多価金属陽イオン(多価金属カチオン)とのイオン反応や該多価金属陽イオン(多価金属カチオン)あるいはその塩による増粘が考えられる。

【0028】(インク) 上記のような態様に用いることのできるインクの例としては、例えば色材として第1の顔料および第2の顔料を水性媒体中に分散状態で含むインクであって、該第1の顔料が少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して該第1の顔料の表面に結合されている自己分散型の顔料であり、該第2の顔料が高分子分散剤もしくはノニオン性的高分子分散剤によって該水性媒体に分散させることのできる顔料であり、該インクは更に該第1の顔料の表面に結合されている基と同種性的高分子分散剤及びノニオン性的高分子分散剤の少なくとも一方を含むインクが挙げられる。

【0029】以下、このインクについて順次説明する。(第1の顔料) 自己分散型の顔料とは、水溶性高分化化合物の分散剤を用いることなく水、水溶性有機溶剤あるいはこれらを混合した液体に対して安定して分散状態を維持し、インクジェット記録技術を用いたオリフィスからの正常なインク吐出に支障を来すような、顔料同士凝集体を該液体中で生じることのないような顔料を指す。

【0030】(アニオン性自己分散CB) このような顔料としては、例えば少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して顔料表面に結合されたものが好適に用いられ、具体的な例は、少なくとも1つのアニオン性基が直接あるいは他の原子団を介して表面に結合しているカーボンブラックを含むものである。

【0031】このようなカーボンブラックに結合されているアニオン性基の例としては、例えば、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-PO_3HM$ 、 $-PO_3M_2$ 等(但し、式中のMは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、または、有機アンモニウムを表す)が挙げられる。

【0032】上記「M」のアルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、また、「M」の有機アンモニウムとしてはモノ乃至トリメチルアンモニウム、モノ乃至トリエチルアンモニウム、モノ乃至トリメタノールアンモニウム等が挙げられる。

【0033】これらのアニオン性基の中で、特に $-COOM$ や $-SO_3M$ はカーボンブラックの分散状態を安定させる効果が大いいため好ましい。

【0034】ところで上記した種々のアニオン性基は他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合したものをいうことが好ましい。他の原子団としては、例え

ば、炭素数1から12の直鎖状もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換のフェニレン基または置換もしくは未置換のナフチレン基が挙げられる。ここでフェニレン基やナフチレン基に結合してもよい置換基の例としては、炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基等が挙げられる。

【0035】他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合させるアニオン性基の具体例としては、例えば、 $-C_2H_4COOM$ 、 $-PhSO_3M$ 、 $-PhCOOM$ 等(ただし、Phはフェニル基を表し、Mは上記と同様に定義される)が挙げられるが、勿論、これらに限定されることはない。

【0036】ところで、本実施形態にかかるインクに含有させる自己分散型の顔料はその80%以上が0.05～0.3 $\mu m$ 、とくには0.1～0.25 $\mu m$ の粒径のものであるものとすることが好ましい。

【0037】(第2の顔料)本実施形態のインクに用いることのできる第2の顔料は、インクの分散媒、具体的には例えば水性媒体に対して高分子分散剤の作用によって分散させることができる顔料が挙げられる。即ち、顔料粒子の表面に高分子分散剤が吸着した結果として初めて水性媒体に対して安定に分散させるような顔料が好適に用いられる。そしてそのような顔料としては、例えば黒色顔料としては、例えばファースブラック、ランブラック、アセチルブラック、チェンネルブラック等のカーボンブラック顔料が挙げられる。このようなカーボンブラック顔料の具体例としては、例えば下記のものがあり、これらのものを単独で、あるいは適宜組み合わせで用いることができる。

【0038】カーボンブラック顔料：

・レイヴァン(Raven)7000、レイヴァン5750、レイヴァン5250、レイヴァン5000ULT RA、レイヴァン3500、レイヴァン2000、レイヴァン1500、レイヴァン1250、レイヴァン1200、レイヴァン1190ULTRA-II、レイヴァン1170、レイヴァン1255 (以上コロンビア社製)。

・ブラックパールズ(Black Pearls)L、リーガル(Regal)400R、リーガル330R、リーガル660R、モウグル(Mogul)L、モナーク(Monarch)700、モナーク800、モナーク880、モナーク900、モナーク1000、モナーク1100、モナーク1300、モナーク1400、ヴァルカン(Valcan)XC-72R (以上キヤボット社製)。

・カラーブラック(Color Black)FW1、カラーブラックW2、カラーブラックW2V、カラーブラック18、カラーブラックFW200、カラーブラックS150、カラーブラックS160、カラーブラックS170、プリンテックス(Printex)35、プリンテックスU、プリンテックスV、プリンテックス

140U、プリンテックス140V、スペシャルブラック(Special Black)6、スペシャルブラック5、スペシャルブラック4A、スペシャルブラック4 (以上デグッサ社製)。

・No. 25、No. 33、No. 40、No. 47、No. 52、No. 900、No. 2300、MCF-88、MA600、MA7、MA8、MA100 (以上三菱化学社製)。

【0039】他の黒顔料としてはマグネタイト、フェライト等の磁性体微粒子やチタンブラック等を挙げることができる。

【0040】また、以上で述べた黒色顔料以外に、青色顔料、赤色顔料等も用いることができる。

【0041】該第1および第2の顔料を合わせた色材の量は、インク全量に対し、0.1～15質量%、より好ましくは、1～10%質量である。第1の顔料と第2の顔料の質量比率は、5/95～97/3、より好ましくは10/90～95/5の範囲が好ましい。さらに好ましくは、第1の顔料/第2の顔料＝9/1～4/6である。更に好ましい別の範囲は、第1の顔料が多い範囲である。このような第1の顔料が多い場合においては、インクとしての分散性はもちろん、ヘッドの吐出安定性、特に吐出効率や吐出口面の濡れが少ないことによる信頼性を含めた安定性が発揮される。

【0042】また、紙上でのインクの挙動として、高分子分散剤の吸着した第2の顔料が少ないインクで効果的に紙の表面にインクが広がるため、高分子分散剤による均一な薄膜が表面に形成されると推定され、その効果により画像の耐擦過性も向上する。

【0043】上記第2の顔料を水性媒体に分散させる為の高分子分散は、例えば該第2の顔料の表面に吸着して該第2の顔料を水性媒体に安定して分散させる機能を有するものが好適に用いられる。このような高分子分散剤の例としてはアニオン性高分子分散剤およびノニオン性高分子分散剤が挙げられる。

【0044】(アニオン性高分子分散剤)親水性基としてのモノマーと疎水性基としてのモノマーの重合体およびその塩等が挙げられる。親水性基としてのモノマーの具体例としては、例えば、スチレンスルホン酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸およびフマル酸誘導体が挙げられる。

【0045】また、疎水性成分としてのモノマーの具体例としては、例えばスチレン、スチレン誘導体、ビニルトルエン、ビニルトルエン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、ブタジエン、ブタジエン誘導体、イソプレン、イソプレン誘導体、エチレン、エチレン誘導体、プロピレン、プロピレン誘導体、アクリル酸

のアルキルエステル、メタクリル酸のアルキルエステル等が挙げられる。

【0046】なお、ここで塩とは具体的には水素、アルカリ金属、アンモニウムイオン、有機基、有機アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、スルホニウムイオン、オキソニウムイオン、ステボニウムイオン、スタンニウム、ヨードニウム等のオキソム化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、上記重合体やその塩に、ポリオキシエチレン基、水酸基、アクリルアミド、アクリルアミド誘導体、ジメチルアミノメチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、エトキシトリエチルメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルアルコールおよびアルキルエーテル等を適宜添加してもよい。

【0047】（ノニオン性高分子分散剤）ノニオン性高分子分散剤の例は、ポリビニルピロリドン、ポリプロピレングリコール、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体等を含む。

【0048】上記した第1の顔料、第2の顔料及び高分子分散剤は、適宜その組み合わせを選択し、水性媒体に分散、溶解せしめることによって本態様のインクを得ることができるが、第1の顔料として、少なくとも1つのアニオン性の基が直接もしくは他の原子団を介して顔料の表面に結合されている自己分散型の顔料を用いる場合には、高分子分散剤としてアニオン性の高分子分散剤およびノニオン性の高分子分散剤から選ばれる少なくとも一方を組み合わせて含有させることで、良好なインクの安定性を確保することが出来る。

【0049】第2の顔料とそれを分散させる高分子分散剤とのインク中での割合は質量比で5：0、5～5：2が好ましい。

【0050】（水性媒体）第1及び第2の顔料を同一インク中に、あるいは別のインク中に分散させるための分散媒となる水性媒体としては、水単独、あるいは水と水溶性有機溶剤を含むものが用いられる。この水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ペンタノール等の炭素数1～5のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトナルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のオキシエチレンまたはオキシプロピレン共重合体；エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリ

コール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール等のアルキレン基が2～6の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル、トリエチレングリコール（またはエチル）エーテル等の低級アルキルエーテル類；トリエチレングリコールジメチル（またはエチル）エーテル等の多価アルコールの低級ジアルキルエーテル類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジン等が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤は、単独でもあるいは混合物としても使用することができる。上記水溶性有機溶剤の含有量については特に制限はないが、液体全質量の5～60質量%、さらに好ましくは、5～40質量%が好適な範囲である。

【0051】（インクの記録媒体への浸透性）以上説明してきた各種成分を含んでいる本実施態様のインクは、プリント媒体に対する浸透性に着目して、例えばKa値を1 (m l / m<sup>2</sup> · m sec<sup>1/2</sup>) 未満に調整した場合、後述する処理液との併用によって、極めて均一な濃度を有し、エッジがシャープで、しかもプリント媒体への定着速度と定着性に優れた画像ドットを得ることができる。以下にインクのプリント媒体に対する浸透性について説明する。

【0052】インクの浸透性を1m<sup>2</sup>当たりのインク量Vで表すと、インク滴を吐出してから時間tにおけるインク浸透量V（単位はミリリットル/m<sup>2</sup>=μm）は、次に示すようなピストウ方式により表されることから知られている。

$$【0053】 V = V_r + K_a (t - t_w)^{1/2}$$

(ただし、 $t > t_w$ )

インク滴がプリント媒体表面に滴下した直後は、インク滴は表面の凹凸部分（プリントの媒体の表面の粗さの部分）において吸収されるのが殆どで、プリント媒体内部へは殆ど浸透していない。その時間が $t_w$ （ウェットタイム）、その間の凹凸部への吸収量が $V_r$ である。インク滴の滴下後の経過時間が $t_w$ を超えると、超えた時間（ $t - t_w$ ）の2分の1乗に比例した分だけ浸透量Vが増加する。Kaはこの増加分の比例係数であり、浸透速度に応じた値を示す。

【0054】Ka値は、ピストウ法による液体の動的浸透性試験装置S（東洋精機製作所製）を用いて測定した。本実施では、本出願人であるキヤノン株式会社のPB用紙をプリント媒体（記録紙）として用いた。このPB用紙は、電子写真方式を用いた複写機やLB Pと、インクジェットプリント記録方式を用いたプリントの双方に使える記録紙である。

【0055】また、キヤノン株式会社の電子写真用紙であるPPC用紙に対しても、同様の結果を得ることができた。

【0056】K<sub>a</sub>値は界面活性剤の種類、添加量などによって決まってくる。例えば、エチレンオキサイド-2, 4, 7, 9-тетрамethyl-5-деcиn-4, 7-ジオール (ethylene oxide-2, 4, 7, 9-tetramethyl-5-decyn-4, 7-diol (以下、商品名「アセチレノールEH」; 川研ファインケミカル社製) という非イオン界面活性剤を添加することにより、浸透性は高くなる。

表1

	K <sub>a</sub> 値 (ml・m <sup>-2</sup> ・msec <sup>-1/2</sup> )	アセチレノール EH含有量 (%)	表面張力 (mN/m)
上乗せ系インク	1未満	0以上0.2未満	40以上
半浸透性インク	1以上5未満	0.2以上0.7未満	35以上40未満
高浸透性インク	5以上	0.7以上	35未満

【0059】上記の表1は、「上乗せ系インク」、「半浸透性インク」、「高浸透性インク」のそれぞれについて、K<sub>a</sub>値、アセチレノールEH含有量(%)、表面張力(mN/m (dyne/cm))を示している。プリント媒体である記録紙に対する各インクの浸透性は、K<sub>a</sub>値が大きくなるほど高くなる。つまり、表面張力が小さいものほど高くなる。

【0060】表1におけるK<sub>a</sub>値は、前述のごとくプリストウ法による液体の動的浸透性試験装置S(東洋精機製作所製)を用いて測定したものである。実験には、前述のキヤノン株式会社のPB用紙を記録用紙として用いた。また、前述のキヤノン株式会社のPPC用紙に対しても、同様の結果を得ることができた。

【0061】ここで、「高浸透性インク」として規定される系のインクはアセチレノール含有割合が0.7%以上であり、浸透性に関して良好な結果が得られた範囲のものである。そして本実施態様のインクに担持させる浸透性の基準としては、「上乗せ系インク」のK<sub>a</sub>値、即ち1.0 (ml/m<sup>2</sup>・msec<sup>1/2</sup>) 未満とすることが好ましい。特に、0.4 (ml/m<sup>2</sup>・msec<sup>1/2</sup>) 以下が好ましい。

【0062】(染料の添加) 上記した態様のインクに染料をさらに添加してもよい。すなわち第1の顔料、第2の顔料および第2の顔料を水性媒体に分散させるための分散剤を含むインクに対して更に染料を添加したインクは、後述する処理液との併用によってより優れた画像ドットを短い定着時間でプリント媒体上に形成することができる。また、第2の顔料の凝集力が第1の顔料の存在によって緩和されることは先に述べたとおりであるが、染料の添加によって第2の顔料の凝集力がもう1段階緩和され、インクの吸収性が普通紙等と比較して悪い記録媒体において生じやすい「ひび割れ」等のプリント画像の不均一を有効に抑えることができるものと考えられる。

【0057】また、アセチレノールEHが混合されていない(含有割合が0%)インクの場合は浸透性が低く、後に規定する上乗せ系インクとしての性質を持つ。また、アセチレノールEHが1%の含有割合で混合されている場合は短時間で記録紙内部に浸透する性質を持ち、後に規定する高浸透性インクとしての性質を持つ。そして、アセチレノールEHが0.35%の含有割合で混合されているインクは、両者の中間の半浸透性インクとしての性質を持つ。

【0058】

【表1】

【0063】ここで用いることのできる染料としては例えば第1の顔料の表面に結合している基の極性と同極性の染料を採用することが好ましく、具体的には例えばアニオン染料が挙げられる。

【0064】(アニオン染料) 上記した様な本実施形態で使用できる水性媒体に対してかようなアニオン染料としては、公知の酸性染料、直接染料、反応性染料等が好適に使用される。また、特に好ましくは、骨格構造として、ジスアゾ、または、トリスアゾ構造を有する染料を用いることがよい。また、さらに、骨格構造の異なる2種以上の染料を用いることも好ましい。使用する染料として、黒色の染料以外で、色調が大きく異なる範囲で、シアン、マゼンタ、イエロー等の染料を用いてもかまわない。

【0065】(染料の添加量) また、染料の添加量としては、色材全体の5質量%~60質量%でよいが、第1および第2の染料を混合したことの効果を有効に活用することを考慮すると、50質量%未満とすることが好ましい。さらに普通紙上での印字特性を重視したインクとする場合には5質量%~30質量%とすることが好ましい。

【0066】(処理液) 次に上記の態様に用い得る処理液としては、その処理液中に、前記インク中の少なくとも1つの顔料と反応する機能を持つ多価金属陽イオンあるいは塩を含む。該陽イオンの例としては、Ca<sup>++</sup>、Cu<sup>++</sup>、Ni<sup>++</sup>、Mg<sup>++</sup>、Zn<sup>++</sup>、Ba<sup>++</sup>、Al<sup>+++</sup>、Fe<sup>+++</sup>、Cr<sup>+++</sup>、Co<sup>++</sup>、Fe<sup>++</sup>、La<sup>++</sup>、Nd<sup>+++</sup>及びY<sup>+++</sup>からなる群から選ばれる少なくとも1つの多価金属陽イオンを含む。好ましくは、Ca<sup>++</sup>、Cu<sup>++</sup>、Ni<sup>++</sup>、Mg<sup>++</sup>、Zn<sup>++</sup>、Ba<sup>++</sup>、Al<sup>+++</sup>、Fe<sup>+++</sup>及びCr<sup>+++</sup>からなる群から選ばれる少なくとも1つの多価金属陽イオンを含む。

【0067】これら陽イオンと結合し塩を形成し得る代



表の如く本態様において好ましい陰イオンとしては例えば、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 等が挙げられるが、特にこれらに限られるものではない。

【0068】ここに記した多価金属陽イオンやその塩を含有する本態様に有効な処理液は、その塩濃度が質量で約0.01～1.0%であることが好ましい。より好ましい塩濃度の範囲は1～5%である。さらに好ましい塩濃度の範囲は1～3%である。

【0069】前記処理液を構成するその他の成分としては前述した多価金属陽イオンあるいは塩の他に、水、水溶性有機溶剤及びその他の添加剤を含んでも良い。水溶性有機溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の1価アルコール類の他、グリセリン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3ジメチルイミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルサルホキシド等が用いられる。上記水溶性有機溶剤の含有量については特に制限はないが、液体全質量の5～60質量%、さらに好ましくは、5～40質量%が好適な範囲である。

【0070】そして本態様においては、該処理液はプリント媒体に対して高い浸透性を有する様に調整しておくことは、画像ドットのプリント媒体への定着速度の向上や定着性の改善を図る上で好ましいものである。

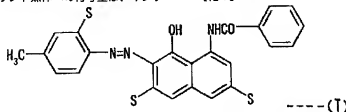
【0071】また、プリント媒体への付与量は、インク

と同等あるいはそれ以下にすることが好ましい。後述するように、より高いOD値を得る上で、Bkインクの付与量の50%以下、特にインクの付与量の30%以下とするのが好ましい。

【0072】また、この処理液中に、任意の色材が含まれていてもよい。色材の例としては、シアン染料、マゼンタ染料、イエロー染料のうちの少なくとも1つを含む色材があげられるが、これらに限られるものではない。すなわち、例として、ブラックインク以外の少なくとも1つのカラーインクに該処理液の組成を含有させ、色材の含まれない処理液の付与機構を省略してもよい。ところで、多価金属イオン及びその塩の少なくとも一方を含み、共に記録に用いるインク中の顔料の分散性を不安定化するという、本発明にかかる処理液の機能を考慮すると、処理液に添加する色材としては、多価金属イオンやその塩とは反応せずに可溶性が維持される色材を採用することが好ましい。このような色材の例は、例えば、C. I. アシッドイエロー23；C. I. アシッドレッド52、289；C. I. アシッドブルー9；C. I. リラクティブレッド180；C. I. ダイレクトブルー189、199；C. I. ペーシックイエロー1、2、11、13、14、19、21、25、32、33、36、51；C. I. ペーシックオレンジ2、15、21、22；C. I. ペーシックレッド1、2、9、12、13、37、38、39、92；C. I. ペーシックバイオレット1、3、7、10、14；C. I. ペーシックブルー1、3、5、7、9、19、24、25、26、28、29、45、54、65；C. I. ペーシックグリーン1、4；C. I. ペーシックブラウン1、12；C. I. ペーシックブラック2、8、更には下記構造式(1)で示されるマゼンタ染料等を含む。これらの水溶性染料は、1種類で用いても、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。また、これらの水溶性染料の濃度は、例えば処理液全量に対して0.1～2.0質量%の範囲が好ましい。

【0073】

【化1】



【0074】なお、上記一般式(1)中、「S」は、 $\text{SO}_3\text{X}$  (但し、Xは、アルカリ金属など)を表わす。

【0075】処理液は、その浸透速度が、プリストウ法によるKa値で5.0  $[\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{msec}^{1/2})]$ 以上であることが好ましい。

【0076】本態様におけるインクおよび処理液のプリ

ント媒体への付与順序は、基本的には、上述したようにプリント媒体にインクを付与した後処理液が付与されるような順序であれば、上述した所定の効果を得ることができる。なお、処理液のプリント媒体への着弾がインクのプリント媒体への着弾に先んじないようなタイミングで、該インクと該処理液とがプリント媒体上にほぼ同

時に付与される場合も、上述した所定の効果を得られるため、インクを付与した後に処理液が付与されたものと見なす。

【0077】この付与順序を定める具体的な構成に関し、例えばシリアルタイプのヘッドを用いる場合にあっては、紙送りを挟んだ同一領域に対する複数回の走査によって上述の順序がそれぞれ実現される場合も、本発明の範囲に含まれるものである。

【0078】以上のように、本実施形態のインクは処理液に先行して付与されるが、このインクの付与する数は上述してきたように1滴に限定する必要はない。

【0079】例えば、インクを処理液に先行して2滴付与するものとしてもよく、その場合、好ましくは、これら2滴のうち、先行して付与されるインクは第1の顔料より第2の顔料の割合が多く、その後付与されるインクを、逆に第1の顔料の方が第2の顔料よりも割合が多いものとすることができる。これにより、その後付与される処理液と反応したとき、まず第2の顔料が多く処理液と反応し、その分、第1の顔料と処理液との反応物の流れ出しをさらに抑制できる。同様の効果を得ることができる実施形態として、処理液に先行して付与するインク（顔料含有）の数を例えば3滴とし、このうち後に付与されるインクほど、第2の顔料の割合を多くするものも好ましいものである。

【0080】以上のようにインクを複数滴付与する場合には、その付与されるインクの総量は、1滴を付与する場合にほぼ等しくする。換言すれば、本発明の実施形態によれば、複数に分割してインクを付与する場合、それぞれの滴の量が分割数に応じて少なくなっても、上述した所定の効果を得ることができる。

【0081】次に、本実施形態におけるインクと処理液とが付与される時間差は、上述した付与順序と同様、基本的に上述した本実施形態の各効果が現れる限りどのような時間差であっても本発明の範囲内に含まれる。

【0082】すなわち、インクが付与されてから処理液が付与されるまでの時間によって、インクと処理液との反応は種々の態様で生じる。すなわちエッジ部では、顔料等と処理液の十分な混合を生じ本実施形態の各効果、特に「もや」を抑制する効果は少なくとも生じ得ることも観察されている。

【0083】このような点から、本明細書ではインクと処理液との「混合」とは全体的な混合のみならず、エッジ部等一部において混合することも意味するものとする。さらに、プリント媒体中に浸透してから混合する場合も含むものとする。また、これらのすべての混合の態様を「液状で混合する」と定義する。

【0084】本実施形態で付与されるインクの色相（種類）、濃度およびそれらの数は、上述した付与順序に従う限り任意に組み合わせることができる。例えばインクの種類としては、ブラック（Bk）、イエロー（Y）、

マゼンタ（M）、シアン（C）を一般に用いることができ、また、それら各色について濃、淡各インクを用いることができる。さらに具体的には、例えばイエローインク、マゼンタインクおよびシアンインクの少なくとも1つを本実施形態のインクとし、これに処理液を用い、この順序で付与する構成であってもよい。

【0085】本発明を適用可能なこのような組み合わせの中で、もっとも好ましい形態は、インクをブラックインクとしたものである。この形態によれば、OD値増大、「もや」の抑制等の本実施形態の各効果が、文字等のキャラクタのプリント品位に対し最も有効に寄与できるからである。

【0086】また、これらのインク等をプリント媒体に付与する方法は、塗布、インク等を直接プリント媒体に接触させて付与する方法等、種々のものが考えられ、いずれの付与方法も本発明の範囲内のものである。しかし、最も好ましい形態はプリントヘッドを用いたインクジェット方式のものである。そして、この場合、吐出部としてのプリントヘッドの組み合わせおよびその配列は、上述した付与順序および処理液を含めたインクの種類組み合わせに従って定めることができる。

【0087】具体的には、プリントヘッドがプリント媒体に対して相対的に移動する方向に、インク及び処理液のヘッドを配列する構成によって上記付与順序等が可能となる。

【0088】さらに、このような構成のより具体的な構成として、搬送されるプリント媒体におけるプリント領域の全幅に対応した範囲でインク吐出を配列した、いわゆるフルマルチタイプのプリントヘッドや、プリント媒体に対して走査のための移動を行うシリアルタイプのプリントヘッドのいずれも本発明に係る上述のインクおよび処理液の付与を可能とするものである。

【0089】また、これらのプリントヘッドのインク吐出方式としては、ビエゾ方式等、周知のいずれの方式のものも採用できるが、最も好ましい形態は、熱エネルギーを利用してインクまたは処理液中に気泡を生じ、この気泡の圧力によってインクまたは処理液を吐出するものである。

【0090】さらに、各プリントヘッドによって、インク及び処理液が吐出されて重なる範囲は、通常、プリント画像等を構成する画素単位で制御されるため、上記インク等は同一位置に吐出されて重ねられる。しかし、本発明の適用は、このような構成には限られない。たとえば、インクドットの一部と処理液が重なり、本実施形態の所定の効果が生ずる構成や、各画素のデータに対して処理液を開いて付与し、隣接画素から滲み等によって流入する処理液と顔料等が反応する構成も本発明の範囲に含まれる。

【0091】（実施形態1〜2）本発明の他の実施形態を次に説明する。本実施形態は、上述した実施形態にお

いて処理液を浸透性の高いものとし、これによりプリント媒体への高速定着を図ったものである。高速定着は、プリント速度の高速化、すなわちスループットの向上のための主要な構成である。プリントヘッドの駆動周波数やプリント媒体の搬送速度を増すことにより、直接的にはスループットの向上は可能である。しかし、プリントが完了し排紙されたプリント媒体上のインク等が未定着の場合は、その後の取り扱いが不便であり、また、排紙したプリント媒体を積層する構成にあつては、未定着のインクによって他のプリント媒体を汚すおそれもある。

【0092】すなわち、このプリント速度の高速化に寄与する種々の要因の中で、直接的に想起されるものは、上述のように、プリントが完了したプリント媒体が排紙される速度であり、これはプリント媒体の搬送速度もしくはプリントヘッドの走査速度に依っている。すなわち、いわゆるフルメルチタイプのプリントヘッドを用いる装置にあつては、プリント動作におけるプリント媒体の搬送速度がそのまま排紙速度を意味し、また、シアリアルタイプのプリントヘッドを用いる装置にあつては、走査速度が結果としてプリントが完了したプリント媒体の排紙速度に結びつくことになる。そして、上記プリント媒体の搬送速度等は、プリントの解像度、すなわちドット密度を媒介として画面に対するインク吐出周期と相関するものである。すなわち、複数のプリントヘッドから吐出されるインクによって1つの画面のプリントを行う構成にあつては、上記解像度を固定して考えると、その画面に対する吐出周期と上記搬送速度等が相関する。

【0093】一方、前述の、従来の、顔料インクと処理液との反応に関するそれぞれの技術課題を考慮するとき、インクを吐出してから処理液を吐出するまでの時間はできるだけ長く取ることが望ましい。なぜなら、顔料インクがプリント媒体中に浸透してから処理液と反応する場合には、前述した現象が生じ難くなるからである。換言すれば、顔料インクと処理液を用いてプリントを行う場合の前述の課題は、プリント速度の高速化にも阻害しているといえる。特に、OD値向上を図るため浸透速度の小さな顔料インクを用いる場合には、この高速化を損なう問題は特に顕著なものとなる。

【0094】本実施形態では、インクがプリント媒体に付与された後に、浸透速度の速い処理液を付与することにより、上記実施形態1で説明した各作用を生じさせるとともに、比較的浸透速度の遅いインクであってもこれらに伴って浸透速度を進めるものである。すなわち、インク及び処理液のプリント媒体に対する浸透速度をそれぞれ $v_1$ 、 $v_2$ とするとき、 $v_1 < v_2$ を満たす。図4にこの場合の現象を推定的に示す。

【0095】図4は、インクIm、処理液Sの順序で、プリント媒体Pに付与された場合を示している。この場合、処理液Sとその境界で接するインクImとの間で反応物503が生じ始めるが、処理液SとインクImとが混合

したものの浸透速度は、インク単独の場合より速くなる。このように、全体として、インクが単独の場合の浸透速度よりもその速度を高めることによって、高速定着を可能とする。

【0096】本実施形態において、大きな浸透速度を有する処理液を用いることにより、特に、OD値向上等のためインクとして浸透速度の小さなものを採用した場合でも、比較的速い定着が可能となる。

【0097】（実施形態1-3）本発明のさらに他の実施形態は、インクと処理液の付与順序に関するものである。すなわち、本実施形態では、インクを付与した後、処理液を付与し、さらにインクを付与するものである。この実施形態によれば、上述した効果のうち、特に、OD値の向上、「もや」あるいはフェザリングの抑制において特に顕著となる。また、インクとインクの間で付与する処理液を高浸透性のものとすれば、より良好な定着性を得ることもできる。

【0098】本実施形態の以上の作用、効果は、最初に付与されるインクと処理液との反応において、インクの量が相対的に少ないため、それらの反応による流動化が少なく、また、処理液の後にインクが付与されたときは、上記最初の処理液とインクとの反応により、増粘がある程度進行し、また、インク等の浸透も進んでいるため、流動化が少なくなることによるものと考えられる。

【0099】（処理液の付与量）処理液の付与量は、インクと同等か、それ以下にすることが好ましい。後述の実施例に示すように、付与量をインクよりも少くした場合は、より高いOD値を得ることができ、印字品位はより高くなる。より好ましくは、処理液の付与量を、Bkインクの付与量の25%以下にするといふ。更に好ましくは、20%以下にするといふ。

【0100】（実施形態2）上記の第1の実施形態は、第1の顔料及び第2の顔料を含むインクを用いた形態を主として説明したが、該第1の顔料及び第2の顔料を別々のインクに含有させた形態もまた、本発明の範疇のものである。

【0101】（実施形態2-1）本態様は、第1の顔料を含む第1のインク、第2の顔料を含む第2のインクおよび該第1ならびに第2のインクと反応する処理液をプリント媒体表面に互いに液体状態で接触する様に付与するものである。そしてそのときに、第1のインクと第2のインクの少なくとも一方を処理液の付与に先立って行うことが好ましい。これによって本発明の所望とする種々の効果を得ることができる。

【0102】付与順番の組み合わせとしては、(1) 第1のインク→第2のインク→処理液、(2) 第2のインク→第1のインク→処理液、(3) 第1のインク→処理液→第2のインク、(4) 第2のインク→処理液→第1のインク、の4種類がある。

【0103】（実施形態3）本態様は、第1の顔料およ

び第2の顔料を含むインクの色相をブラック(Bk)とし、プリント装置に含まれる他の色相例えば、シアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)のうちの少なくとも1つ以上記処理液の組成を含有させたものである。本態様においては、前述したように処理液の組成を含むカラーインクの付与量を、ブラックインクの付与量に対して減らすことが望ましい。処理液の組成を含むカラーインクの付与量は、ブラックインクの付与量に対し、25%以下とすることがこのましく、特に20%以下が好ましい。

#### 【0104】

【実施例】本発明の実施例について、図を参照しながら詳細に説明するが、本発明はこのような実施例に限らず、これをさらに組合わせたり、同様な課題を内包する他の分野の技術にも応用することができる。

【0105】(実施例1-1)図5は第1実施例に係るフルライントタイプのプリント装置の概略構成を示す側面図である。このプリント装置1は、プリント媒体として記録媒体の搬送方向(同図中、矢印A方向)に沿って所定位置に配置された複数のフルライントタイプのプリントヘッド(吐出部)によりインク又は処理液を吐出してプリントを行うインクジェットプリント方式を採用するものであり、不図示の制御回路に制御されて動作する。ヘッド群101gの各プリントヘッド101Bk、101S、101C、101Mおよび101Yのそれぞれは、図中A方向に搬送される記録紙103の幅方向(図の紙面に垂直な方向)に約7200個のインク吐出口を配列し、最大A3サイズの記録紙に対しプリントを行うことができる。

【0106】記録紙103は、搬送モータによる駆動される一対のガイド板115により案内されてその先端のレジ合わせが行われた後、搬送ベルト111によって搬送される。エンドレスベルトである搬送ベルト111は

2個のローラ112、113により保持されており、その上側部分の上下方向の偏位はプラテン104によって規制されている。ローラ113が回転駆動されることで、記録紙103が搬送される。なお、搬送ベルト111に対する記録紙113の吸着は静電吸着によって行われる。ローラ113は不図示のモータ等の駆動源により記録紙103を矢印A方向に搬送する方向に回転駆動される。搬送ベルト111を搬送されこの間に記録ヘッド群101gによって記録が行われた記録紙103は、ストッカ116上へ排出される。

【0107】記録ヘッド群101gの各プリントヘッドは、上記実施形態で説明したブラックインクを吐出するヘッド101Bk、処理液を吐出する処理液ヘッド101S、カラーインク用各ヘッド(シアヘッド101C、マゼンタヘッド101M、イエローヘッド101Y)が、記録紙103の搬送方向Aに沿って図示の通りに配置されている。そして、各プリントヘッドにより各色のインクと処理液を吐出することでブラックの文字やカラー画像のプリントが可能となる。

【0108】本実施例では、ヘッド101Bkから吐出されるブラックのインクについては、浸透速度の遅いインク(以下、本実施例では上乗せ系インクという)を用い、ヘッド101S、101C、101M、101Yからそれぞれ吐出される処理液およびシアン、マゼンタ、イエローの各インクは浸透速度の速いそれぞれの処理液およびインク(以下、本実施例では高浸透性インクという)を用いた。

【0109】本実施例で使用する処理液および各インクの組成は次の通りである。なお、各成分の割合は質量部で示したものであり、各成分の合計は100質量部である(以下表3〜7及び9〜19も同様である)。

#### 【0110】

#### 【表2】

グリセリン	7質量部
ジエチレングリコール	5質量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	2質量部
硝酸マグネシウム	2質量部
水	残部

#### 【表3】

#### 表3 イエロー(Y)インク

C. I. ダイレクトイエロー86	3質量部
グリセリン	5質量部
ジエチレングリコール	5質量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	1質量部
水	残部

#### 【表4】

#### 【0111】

#### 【0112】

表4 (マゼンタ (M) インク)

C. I. アジッドレッド289	3質量部
グリセリン	5質量部
ジエチレングリコール	5質量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	1質量部
水	残部

[0113]

【表5】

表5 (シアン (C) インク)

C. I. ダイレクトブルー199	3質量部
グリセリン	5質量部
ジエチレングリコール	5質量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	1質量部
水	残部

[0114]

【表6】

表6 (ブラック (Bk) インク)

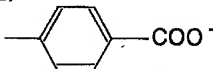
顔料分散液1	2.5質量部
顔料分散液2	2.5質量部
グリセリン	6質量部
ジエチレングリコール	5質量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	0.1質量部
水	残部

[0115] なお、このブラックインクのKa値は0.33 (ml/m<sup>2</sup>・msec<sup>1/2</sup>)であった。また、上記顔料分散液1および2は各々次のものである。

[0116] [顔料分散液1] 表面積が230m<sup>2</sup>/gでDBP吸油量が70ml/100gのカーボンブラック10gとp-アミノ安息香酸3.41gとを水72gによく混合したあと、これに硝酸1.62gを滴下して70℃で攪拌した。数分後5gの水に1.07gの亜硝酸ナトリウムを溶かした溶液を加え、更に1時間攪拌した。得られたスラリーを東洋濾紙No.2 (アドバンティス社製)でろ過し、顔料粒子を十分に水洗し、90℃のオーブンで乾燥させた後、この顔料に水を足して顔料濃度10質量%の顔料水溶液を作成した。以上の方法により、下記式に示したように表面に、フェニル基を介して親水基が結合したアニオン性に帯電した自己分散型カーボンブラックが分散した顔料分散液を得た。

[0117]

【化2】



[0118] [顔料分散液2] 顔料分散液2は次のように調整したものである。分散剤としてステチレン-アクリル酸-アクリル酸エチル共重合体 (酸価180、平均分子量12000) 14部と、モノエタノールアミン4部と水72部を混合し、ウォーターバスで70℃に加熱し、樹脂分を完全に溶解させる。この際溶解させる樹脂

の濃度が低いと完全に溶解しないことがあるため、樹脂を溶解する際は、高濃度溶液をあらかじめ作成しておき、希釈して希望の樹脂溶液を調整してもよい。この溶液に、分散剤の作用によって初めて水性媒体に分散可能なカーボンブラック (商品名: MCF-88、pH8.0、三菱化学製) 10部を加え、以下の条件にて30分間ブレミキシングを行った。次いで以下の操作を行い、カーボンブラック (MCF-88) が分散剤によって水性媒体に分散された顔料分散液2を得た。

分散剤: サイドグラインダー (五十嵐機械製)

粉砕メディア: ジルコニアビーズ1mm径

粉砕メディアの充填率: 50% (体積)

粉砕時間: 3時間

遠心分離処理 (12000RPM、20分間)。

[0119] 本実施例では、各プリントヘッドのインク吐出は600dpiの密度で配列され、また、記録紙の搬送方向において600dpiのドット密度でプリントを行う。これにより、本実施例でプリントされる画像等のドット密度はロー方向およびカラム方向のいずれも600dpiとなる。また、各ヘッドの吐出周波数は4kHzであり、従って、記録紙の搬送速度は170mm/secとなる。さらに、インクのヘッド101Bkと処理液のヘッド101Sとの間隔Di (図5参照)は、40mmであり、従って、ブラックの顔料が吐出されてから、処理液が吐出されるまでの時間は約0.48secとなる。

[0120] なお、各プリントヘッドの吐出量は、1吐出当たり約15pI (ピコリットル) とした。また、ブラックインクBkを吐出してから処理液Sを吐出するま

での時間が0.1秒までの追試を行った場合に関しても、同様な結果を得ることができた。

【0121】（実施例1-2）上記実施例1-1において、プリント媒体への処理液の付与量を、ブラックインクの付与量の約2.5%と変更した以外は実施例1-1と同様に実験を行った。

【0122】（実施例1-3）上記実施例1-1において、プリント媒体への処理液の付与量を、ブラックイン

表7（ブラック（Bk）インク）

原料分散液2	5.0質量部
グリセリン	5質量部
エチレングリコール	8質量部
イソプロピルアルコール	4質量部
水	残部

【0125】この例中では、処理液は使用しなかった。

【0126】上記実施例1-1～1-3、比較例にて得られたプリント物の評価結果を表8に示す。

表8

	実施例1-1	実施例1-2	実施例1-3	比較例
OD	1.31	1.45	1.47	1.05
耐水性発現時間	数秒以内	数秒以内	数秒以内	1時間程度
定着性	数秒以内	数秒以内	数秒以内	20秒程度
フェザリング (もやの有無)	A	A	A	B
ベタ部のエッジ シャープネス	A	A	A	A

【0128】なお、各実施例および各比較例でのプリントは、キャノン株式会社製のPB用紙に所定の画像をプリントし、OD等を測定したものである。また、表8における評価項目のうち、OD値はマクベス濃度測定器を用いて測定したものであり、また、耐水性発現時間は、プリント後に水を垂らしたときの画像くずれが目視にてほとんど認識できなくなる時間であり、さらに、定着性はプリント物が排紙されたときの裏移りがなくなる時間である。さらに、フェザリングはインクドットをルーベによって観察し、ドット周辺にもや状の部分の有無、フェザリングの有無を観察し、それらが観察されない場合には「A」、観察される場合を「B」と評価した。

【0129】さらにまた、ベタ部のエッジシャープネスについては、ベタの線画像のエッジ部をルーベを用いて観察し、線のエッジがきれいに直線上につながっている場合を「A」、線のエッジの直線性が若干損なわれているものの実用上の問題がない場合を「B」、線のエッジの直線性が失われている場合を「C」と評価した。

【0130】表8からも明らかなように、本実施例のシステムの場合、処理液の付与量を少なくした場合では、より高いOD値を示すことが理解される。

【0131】このOD値については、分散剤を必要としない染料と分散剤によって分散せられる染料及び高分子分散剤が混合したインクに処理液が付与される本実施例の場合、それらの混合による前述した効果を生じ、分

クの付与量の約1.3%と変更した以外は実施例1-1と同様に実験を行った。

【0123】（比較例）上記実施例1-1～1-3に対して、比較例として、実施例1-1と同様に調製した染料分散液2のみを用いて以下の成分のインクを調製した。

【0124】

【表7】

【0127】

【表8】

散剤によって分散せられる染料および高分子分散剤のみが混合したインクを用いた比較例の場合よりも高いOD値を得ることができ。

【0132】なお、表8中のブラックインクBkが吐出されてから処理液Sが吐出されるまでの時間を0.1秒とした場合においても、ほぼ同様な評価結果を得られた。

【0133】以上説明したフルマルチタイプのプリント装置は、プリントヘッドがプリント動作において固定された状態で用いられ、記録紙の搬送に要する時間がほぼプリントに要する時間であるため、特に高速プリントに適したものである。従って、このような高速プリント機器に本発明を適用することによって、さらにその高速プリント機能を向上でき、しかも、OD値が高い、高品位のプリントを可能とするものである。

【0134】なお、本実施例のプリント装置は、最も一般的にはプリンタとして用いられるものであるが、これに限らず複写装置、ファクシミリ等のプリント部として構成可能であることは勿論である。

【0135】なお、以上の表8を参照して説明した本実施例の効果は、本例のようにブラックインクについて1つのヘッドを用いた構成に限らず、2ヘッドとし、2ヘッドの吐出量の合計を15plとした場合も同様の効果を得ることができる。

【0136】（実施例2）図6は本発明の第2の実施例

に係るシリアルタイプのプリント装置 5 の構成を示す概略斜視図である。すなわち、インクをプリント媒体に付与した後、処理液を吐出して反応させるプリント装置は、上述のフルインタイプのものに限らず、シリアルタイプの装置にも適用できることは明らかである。なお、図 5 に示した要素と同様の要素には同一の符号を付しその説明の詳細は省略する。

【0137】プリント媒体である記録紙 103 は、給紙部 105 から挿入されプリント部 126 を経て排紙される。本実施例では、一般に広く用いられている安価な普通紙を記録紙 103 として用いている。プリント部 126 において、キャリッジ 107 は、プリントヘッド 101Bk、101S、101C、101M および 101Y を搭載し、不図示のモータの駆動力によってガイドレール 109 に沿って往復運動可能に構成されている。プリントヘッド 101Bk は、前述の実施形態で説明したブラックインクを吐出する。また、プリントヘッド 101S、101C、101M、101Y はそれぞれ処理液、シアンインク、マゼンタインク、イエローインクをそれぞれ吐出するものであり、この順序で記録紙 103 にインク又は処理液を吐出するように駆動される。

【0138】各ヘッドにはそれぞれ対応するインクタンク 108Bk、108S、108C、108M、108Y からインク又は処理液が供給され、インク吐出時には各ヘッドの吐出口毎にもうけられている電気熱変換体、すなわちヒータに駆動信号が供給され、これにより、インク又は処理液に熱エネルギーを作用させて気泡を発生させ、この発泡時の圧力を利用してインクまたは処理液の吐出が行われる。各ヘッドには、それぞれ 360 dpi の密度で 64 個の吐出口が設けられ、これらは、記録紙 103 の搬送方向 Y とほぼ垂直に配列されている。そして、各吐出口の吐出量は約 25 pl である。

【0139】以上の各構成において、各ヘッド間距離は 1/2 インチであり、従って、ヘッド 101Bk と 101S との距離は 1/2 インチとなり、また、走査方向のプリント密度が 720 dpi、各ヘッドの吐出周波数は 7.2 kHz であることから、ヘッド 101Bk の顔料インクが吐出されてから、ヘッド 101S の処理液が吐出されるまでの時間は 0.05 sec となる。

【0140】図 7 (a) ~ (c) は、図 6 に示したようなシリアルプリント装置におけるヘッド構成のそれぞれ他の例を示し、吐出口配列を模式的に示す図である。

【0141】同図 (a) に示すように、ブラックインクを吐出する吐出部を 2 つ有し (吐出部 101Bk1、101Bk2)、これらの間に処理液を吐出する吐出部 101S が配設される構成であってよい。この場合、ブラックのインクが付与された後、処理液が付与され、その後さらにブラックのインクが付与されることになる。

【0142】同図 (a) を始め図 7 に示されるヘッド構

成は、いくつかのインクまたは処理液についてのヘッド構造を一体にしたものであり、勿論、これら一体構造のヘッドユニットにあたっては、インクや処理液毎に吐出口やこれに連通する液室などは相互に隔てられているものである。したがって、各吐出部は各インクや処理液のヘッドと同様なものである。

【0143】図 7 (b) は、同 (a) に示す例と同様、ブラックインクを吐出する吐出部を 2 つ有する例を示すが、これら吐出部 101Bk1、101Bk2 は処理液に先行して吐出できるような配列されたものである。この構成によれば、インクのブラックインクが 2 滴付与された後に処理液が付与されることになる。

【0144】図 7 (c) は、ブラックインクを吐出する吐出部 101Bk と処理液を吐出する吐出部 101S の配列及び数については図 6 に示した実施例と同様の配列及び数であるが、C、M、Y の各インク構成を異ならせたものである。C、M、Y 各インクの吐出部はそれぞれ 2 つ設けられ (吐出部 101C1、101C2、101M1、101M2、吐出部 101Y1、101Y2)、走査方向とは垂直に各インク毎の吐出部 101C1、101M1、101Y1 と吐出部 101C2、101M2、101Y2 とをそれぞれ配列したものである。このヘッド構成の場合、記録紙の搬送を挟んだ複数回の走査で C、M、Y の各インクは重ねられる。また、各インクの 2 つの吐出部について相互に濃、淡インクを吐出するためのものである。

【0145】なお、図 7 (a) および (b) に示すように、インクによるブラックインクの吐出部が例えば 2 つある場合、それぞれから吐出されるインクにおける第 1 の顔料と第 2 の顔料との含有比は、いずれの吐出部も同一であるが、これを変えてもよい。例えば、第 1 の顔料と第 2 の顔料の比が、吐出部 101Bk1 が (1:1) で、吐出部 101Bk2 が (9:1) であってもよい。これは逆に 101Bk1 が (9:1) で、吐出部 101Bk2 が (1:1) であってもよい。

【0146】(実施例 3) 本発明のさらに他の実施例では、例えば図 7 (a) に示すように、プリントヘッドもしくは吐出部が配列したものである。すなわち、図 7

(a) において吐出部 101Bk1 および 101Bk2 からのブラックインクを吐出し、吐出部 101S から処理液を吐出するものである。すなわち、インク、処理液、インクの順で吐出が行われる。

【0147】本実施例では、各吐出部は 600 dpi の密度で吐出口を配列し、その吐出量はそれぞれ約 15 pl であり、各吐出部間隔は実施例 2 と同様、1/2 インチである。また、吐出周波数は 10 kHz、プリント解像度は副走査方向および主走査方向いずれも 600 dpi である。これにより、インクと処理液の吐出間隔は 30 msec となる。また、処理液は、アセチレノール E H 2% の高浸透性を有するものである。

【0148】以上の実施例の構成によれば、黒文字等のプリントのOD値は約1.5以上の高いOD値を得ることができ、また、処理液による反応物の流動化がほとんどないため、「もや」やフェザリングの発生を防止できる。また、処理液について上述のように高浸透性のものを用いるので、より良好な定着性を実現できる。

【0149】(実施例4) 図5に示した実施例を第1の顔料及び第2の顔料を含むインクではなく、第1の顔料及び第2の顔料を個々に吐出する形態のものに適用した場合、記録ヘッド群101gの各プリントヘッドは、ブラックの第1の顔料インク用ヘッド101Bk1、ブラックの第2の顔料インク用ヘッド101Bk2、処理液を吐出する処理液用ヘッド101S、カラーインク用各ヘッド(シアンヘッド101C、マゼンタヘッド101M、イエローヘッド101Y)が、記録紙103の搬送

表9 (処理液)

グリセリン	7質量部
ジエチレングリコール	5質量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	2質量部
硝酸マグネシウム	2質量部
水	残部

【0152】

【表10】

表10 (ブラック(Bk)の第1の顔料インク)

顔料分散液1	50質量部
グリセリン	6質量部
ジエチレングリコール	5質量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	0.1質量部
水	残部

【0153】

【表11】

表11 (ブラック(Bk)の第2の顔料インク)

顔料分散液2	50質量部
グリセリン	5質量部
ジエチレングリコール	8質量部
イソプロピルアルコール	4質量部
水	残部

【0154】なお、このブラックインク第1及び第2の顔料インクのKa値は両者とも0.33 (ml/m<sup>2</sup>・msec<sup>1/2</sup>)であった。また、上記顔料分散液1および2は上記実施例1〜1で述べたものである。

【0155】以上示した本実施例によるブラックの第1の顔料インクおよび第2の顔料インクを用いることにより、同極性を帯びた第1の顔料、第2の顔料および高分子分散剤が混合され、上つ分散している液体の状態に対して、異極性の化合物を含んだ処理液とが反応することになる。

【0156】本実施例では、顔料インクのヘッド101Bk2と処理液のヘッド101Sとの間の距離Di (図11参照)は、80mmであり、従って、ブラックの第1または第2の顔料インクが吐出されてから、処理液が吐出されるまでの時間は約0.48secとなる。な

方向Aに沿って図11に示す通りに配置される。そして、各プリントヘッドにより各色のインクと処理液を吐出することでブラックの文字やカラーの画像のプリントが可能になる。

【0150】本実施例では、ヘッド101Bk1および101Bk2からそれぞれ吐出されるブラックの第1の顔料インク及び第2の顔料インクについては、浸透速度の違いを乗せ系インクを用い、ヘッド101S、101C、101M、101Y、からそれぞれ吐出される処理液及びシアン、マゼンタ、イエローの各インクは浸透速度の違いをそれぞれ高浸透性インクを用いる。本実施例で使用する第1、第2のインク及び処理液の組成は下記の通りである。

【表5】

【表9】

お、各プリントヘッドの吐出量は、Bkヘッド以外は1吐出当たり15plであり、各Bkヘッドは1吐出量当たり約10plとした。従って、Bk1及びBk2のヘッドで1画素を形成した場合にはBkインクは合計で約20pl付与されることになる。

【0157】このような装置及びインクを用いて得られたプリント物を上記実施例1〜1〜3と同様にして評価したところ、ほぼ同様の結果が得られた。

【0158】(実施例5) 図8は、本発明の第1の顔料インクと第2の顔料インクとをプリント媒体上で混合させた後、処理液と反応させるプロセスに用い得るシリアルタイプのプリント装置5の構成を示す概略斜視図である。すなわち、かかるプロセスに用い得るプリント装置は、上述のフルライタイプのものに限らず、シリアルタイプの装置にも適用できることは明らかである。な



お、図5に示した要素と同様の要素には、同一の符号を記してその説明の詳細は省略する。

【0159】プリント媒体である記録紙103は、給紙部105から挿入されプリント部126を経て排紙される。本実施例では、一般に広く用いられる安価な普通紙を記録紙103として用いている。プリント部126において、キャリアッジ107は、プリントヘッド101Bk1、101Bk2、101S、101C、101Mおよび101Yを搭載し、不図示の駆動力によってガイドレール109に沿って往復移動可能に構成されている。プリントヘッド101Bk1は、ブラックインクの第1の顔料インクを吐出し、プリントヘッド101Bk2はブラックの第2の顔料インクを吐出する。また、プリントヘッド101S、101C、101Yはそれぞれ処理液、シアンインク、マゼンタインク、イエローインクを吐出するものであり、この順序で記録紙103にインク又は処理液を吐出するよう駆動される。

【0160】各ヘッドにはそれぞれ対応するインクタンク108Bk1、108Bk2、108S、108C、108M、108Yからインク又は処理液が供給され、インク吐出時には各ヘッドの吐出毎に設けられている電気熱変換体（ヒータ）に駆動信号が供給され、これにより、インク又は処理液に熱エネルギーを作用させて気泡を発生させ、この発泡時の圧力を利用してインク又は処理液の吐出が行われる。各ヘッドには、それぞれ360 dpiの密度で64個の吐出口が設けられ、これらは、記録紙103の搬送方向Yとほぼ同方向、つまり、各ヘッドによる走査方向とほぼ垂直に配列されている。そして、Bkインクの吐出口の吐出量は15 pl、それ以外のインク及び処理液の吐出口毎の吐出量は23 plである。

【0161】以上の構成において、各ヘッド間距離は1/2インチであり、従って、ヘッド101Bk1と101Sとの距離は1/2インチとなり、また、走査方向のプリント密度が720 dpi、各ヘッドの吐出周波数は7.2 kHzであることから、ヘッド101Bk1の顔料インクが吐出されてから、ヘッド101Sの処理液が吐出されるまでの時間は0.1 secとなる。

【0162】（実施例6）本発明の更に他の実施例では、図8に示すシリアルタイプのインクジェットプリント装置において、プリントヘッドの配列順序を変え、それに応じてブラックの第1の顔料インクおよび第2の顔料インクと処理液との付与順序とを異ならせたものであ

る。

【0163】すなわち、図8において、プリントヘッドの配列順序をヘッド101Bk1、ヘッド101S、ヘッド101Bk2とし（他のヘッドについては上記実施例5と同一）、これにより、ブラックの第1の顔料インク、処理液、ブラックの第2の顔料インクの順でそれぞれをプリント媒体に吐出する。各ヘッド間距離、各ヘッドの吐出周波数等は上記実施例2と同様である。

【0164】この実施例によれば、インクと処理液との反応物の流動化を第1の顔料インク、第2の顔料インクが付与された後に処理液を付与する場合に比べ、より少なくでき、もやの発生をさらに抑制することができる。

【0165】なお、上記説明では、ヘッド101Bk1からブラックの第1の顔料インクを吐出し、ヘッド101Bk2からブラックの第2の顔料インクを吐出するものとしたが、これとは逆に、ヘッド101Bk1からブラックの第2の顔料インクを吐出し、ヘッド101Bk2からブラックの第1の顔料インクを吐出するようにしてもよく、この構成によっても上述と同様の効果を得ることができる。

【0166】（実施例7）図9は本発明の更に他の実施例に係るフルラインタイプのプリント装置の概略構成を示す側面図である。なお、図5に示した要素と同様の要素には、同一の符号を記してその説明の詳細は省略する。

【0167】記録ヘッド群101gの各プリントヘッドは、上記実施形態で説明したブラックインクを吐出するヘッド101Bk、処理液組成を含むカラーインクを吐出する各ヘッド（シアンヘッド101C、マゼンタヘッド101M、イエローヘッド101Y）が、記録紙103の搬送方向Aに沿って図示の通りに配置されている。そして、各プリントヘッドにより各色のインクを吐出することでブラックの文字やカラー画像のプリントが可能となる。

【0168】本実施例では、ヘッド101Bkから吐出されるブラックのインクについては、上乗せ系インクを用い、ヘッド101C、101M、101Yからそれぞれ吐出される処理液を含んだシアン、マゼンタ、イエローの各インクは高浸透性インクを用いた。

【0169】本実施例で使用する各インクの組成は次の通りである。なお、各成分の割合は質量部で示したものである。

【0170】

【表12】

表12 (イエロー (Y) インク)

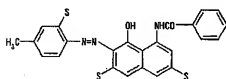
C. I. アシッドイエロー23	3質量部
グリセリン	7質量部
ジエチレングリコール	5質量部
硫酸マグネシウム	2質量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	1質量部
水	残部

【0171】

【表13】

表13 (マゼンダ (M) インク)

下記構造式の染料	8質量部
グリセリン	7質量部
ジエチレングリコール	5質量部
硫酸マグネシウム	2質量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	1質量部
水	残部

【0172】 (上記構造式中、S=SO<sub>3</sub>Naである。)

【表14】

【0173】

表14 (シアン (C) インク)

C. I. ダイレクトブルー199	2質量部
C. I. アシッドブルー9	1質量部
グリセリン	7質量部
ジエチレングリコール	5質量部
硫酸マグネシウム	2質量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	1質量部
水	残部

【0174】

【表15】

表15 (ブラック (Bk) インク)

顔料分散液1	2.5質量部
顔料分散液2	2.5質量部
グリセリン	6質量部
ジエチレングリコール	5質量部
硫酸マグネシウム	2質量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	0.1質量部
水	残部

【0175】なお、このブラックインクのKa値は0.33 (ml/m<sup>2</sup>・msec<sup>1/2</sup>)であった。また、上記顔料分散液1および2は各々実施例1〜1に述べたものである。

【0176】なお、各プリントヘッドの吐出量は、1吐出当たり約15pl (ピコリットル)とした。なお、黒文字などのブラックインクを付与した画素には、カラーインクを後から付与した。そのカラーインクの付与量は、ブラックインクに対し8%とした。すなわち、ブラックインク100%に対し、シアンインク8%、マゼン

ダインク8%、イエローインク8%とした。つまり、ブラックインク100%に対し、シアンインク、マゼンダインク及びイエローインクの3インクの合計は24%である。

【0177】本実施例のブラックの印字品位であるOD、フェザリングおよびエッジシャープネス、耐水性発現時間および定着性は、上記実施例1〜3と同様の結果が得られた。

【0178】(実施例8) 図10は本発明の更に他の実

施例に係るフルラインタイプのプリント装置の概略構成を示す側面図である。なお、図5に示した要素と同様の要素には、同一の符号を記してその説明の詳細は省略する。記録ヘッド群101gの各プリントヘッドは、上記実施形態で説明したブラックインクを吐出するヘッド101Bk、処理液組成を含むシアンインクおよび処理液組成を含まないマゼンタおよびイエローインクを吐出する各ヘッド（シアンヘッド101C、マゼンタヘッド101M、イエローヘッド101Y）が、記録紙103の搬送方向Aに沿って図示の通りに配置されている。そして、各プリントヘッドにより各色のインクを吐出するこ

表18（イエロー（Y）インク）

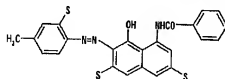
C. I. アシッドイエロー23	8質量部
グリセリン	7質量部
ジエチレングリコール	5質量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	1質量部
水	残部

【0181】

【表17】

表17（マゼンタ（M）インク）

下記構造式で示される染料	3質量部
グリセリン	7質量部
ジエチレングリコール	5質量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	1質量部
水	残部

【0182】（上記構造式中、S=S0<sub>3</sub>Naである。）

【表18】

【0183】

表18（シアン（C）インク）

C. I. ダイレクトブルー199	2質量部
C. I. アシッドブルー9	1質量部
グリセリン	7質量部
ジエチレングリコール	5質量部
硝酸マグネシウム	2質量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	1質量部
水	残部

【0184】

【表19】

表19（ブラック（Bk）インク）

顔料分散液1	25質量部
顔料分散液2	25質量部
グリセリン	5質量部
ジエチレングリコール	5質量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	0.1質量部
水	残部

とでブラックの文字やカラー画像のプリントが可能となる。

【0179】本実施例では、ヘッド101Bkから吐出されるブラックのインクについては、上乗せ系インクを用い、ヘッド101C、101M、101Yからそれぞれ吐出される処理液を含んだシアン、マゼンタ、イエローの各インクは高浸透性インクを用いた。本実施例で使用する各インクの組成は次の通りである。なお、各成分の割合は質量部で示したものである。

【0180】

【表16】

【0185】なお、このブラックインクのKa値は0.33 (ml/m<sup>2</sup>・msec<sup>1/2</sup>)であった。また、上記顔料分散液1および2は各々実施例1-1に述べたものである。

【0186】なお、各プリントヘッドの吐出量は、1吐出当たり約15 p l (ピコリットル)とした。なお、黒文字などのブラックインクを付与した画素には、カラーインクを後から付与した。シアンインクは、ブラックインクの上へ処理液の特性を発揮するために付与した。シアンインク単独の付与だけでも良いが、色調を整え、かつより良い定着性を求めるために、マゼンタインクおよびイエローインクをも付与する。そのカラーインクの付与量は、ブラックインクに対し8%とした。すなわち、ブラックインク100%に対し、シアンインク8%、マゼンタインク8%、イエローインク8%とした。つまり、ブラックインク100%に対し、シアンインク、マゼンタインク及びイエローインクの3インクの合計は24%である。

【0187】本実施例のブラックの印字品位であるOD、フェザリングおよびエッジシャープネス、耐水性発現時間および定着性は、上記実施例1-3と同様の結果が得られた。

【0188】カラーの印字順を上記のシアン、マゼンタ、イエローの順以外に変更するときには、ブラックの次に印字するインクへ、多価金属塩または多価金属イオンを加えると良い。その場合は、カラーの2番目および3番目のインクへは多価金属塩またはイオンを加えなくとも良い。

【0189】

【発明の効果】本発明によると、第1の顔料と第2の顔料及び第2の顔料を高分子分散剤を含むインクと該インクと反応する処理液を用い、該インクをプリント媒体に先に付与し、引き続いて多価金属イオンもしくはその塩を含む処理液をプリント媒体に、該処理液と該インクとが液体状態で混合されるように付与することで、高いODを有し、エッジシャープネスに優れ、更に画像のプリント媒体への裏付けの少ない画像を得ることができ、さらに従来の顔料インクの欠点とされていた遅い定着速度および不十分な定着性をも大幅に改善することができる。

【0190】また、インクとして、浸透速度の遅いものを用いれば、次に処理液が付与されるまでの時間が長く浸透する時間があっても、プリント媒体表層部に留まる色材の量を多くでき、さらにOD値を増すことができる。さらに、浸透速度の遅いインクを用いること自体の効果として、いわゆるフェザリングを抑制することもできる。

【0191】また、本発明によれば、画像ドット周辺に「しみ出し」もしくは「もや」等が生じることを有効に抑えることができる。

【0192】インクを付与した後、処理液を付与し、さ

らにインクを付与した場合には、特にOD値の向上、「もや」あるいはフェザリングの抑制において特に顕著となる。また、処理液を高浸透性のものとすれば、比較的良好な定着性を得ることができる。

【0193】浸透液の浸透速度を、プリストウ法によるKa値で5.0 (ml/m<sup>2</sup>・msec<sup>1/2</sup>)以上にした場合には、処理液が比較的高い浸透性のものとなり、定着速度を速めることが可能となる。

【0194】第1のインク、第2のインク、処理液の順で付与する場合、裏付けが少ないという効果を得ることができる。

【0195】また、本発明にかかる第1の顔料と、第2の顔料並びに第2の顔料の高分子分散剤とを、分けて第1のインクと第2のインクとを調製し、該第1のインクまたは第2のインクをプリント媒体に付与した後、処理液を付与し、更に第2のインクまたは第1のインクを付与するように、処理液を第1のインクと第2のインクの間、もしくは第2のインクと第1のインクの間で付与した場合、プリント媒体上で第1の顔料と第2の顔料及び処理液が混合されるので、画像ドットに「しみ出し」等の現象が生ずるのを緩和することができる。この結果、OD値が高く、エッジシャープネスの優れた高品位のプリントを行うことができる。処理液に比較的高い浸透性のものを用いることによって、第1、第2のインク等と処理液との反応物も高い浸透性を示し、全体として浸透速度を速めることが可能となる。この結果、定着速度を増すことができ高速プリントを実現することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、インクと処理液を反応させたときの反応物の「しみ出し」現象を推定的に説明する概念図である。

【図2】図2は、本発明の一実施形態においてインクをプリント媒体に付与した後、処理液と反応させたときのドット形成を推定的に説明する概念図である。

【図3】図3(a)本発明にかかるインクがプリント媒体表面に付与された状態の概略説明図、図3(b)は従来の顔料インクがプリント媒体表面に付与された状態の概略説明図である。

【図4】図4は、本発明の一実施形態において顔料インクと染料インクをプリント媒体で混合させた後、処理液と反応させたときのドット形成を推定的に説明する概念図である。

【図5】図5は、本発明の一実施例に係るプリント装置の概略構成を示す側面図である。

【図6】図6は、本発明の別な実施例に係るプリント装置を示す斜視図である。

【図7】図7は、本発明のさらに他の実施例に係るプリント装置のヘッド構成を示す模式図である。

【図8】図8は、本発明の別な実施例に係るプリント装

面を示す斜視図である。

【図9】図9は、本発明のさらに他の実施例に係るプリント装置の概略構成を示す側面図である。

【図10】図10は、本発明の他の実施例に係るプリント装置の概略構成を示す側面図である。

【図11】図11は、本発明の他の実施態様に係るプリント装置の概略構成を示す側面図である。

【符号の説明】

I d 染料インク

P プリント媒体

S 処理液

I p 顔料インク

I m インク

v 1 プリント媒体に対する顔料インクの浸透速度

v 2 プリント媒体に対する染料インクの浸透速度

v 3 プリント媒体に対する処理液の浸透速度

K a 比例係数

t 経過時間

V 浸透量

t w ウエットタイム

D i 顔料インクのヘッドと処理液のヘッドとの間の距離

1 プリント装置

5 プリント装置

101 g ヘッド群

101 (B k 1、B k 2、S、C、M、Y、C 1、C 2、M 1、M 2、Y 1、Y 2) プリントヘッド (吐出部)

103 記録紙

104 プラテン

105 給紙部

107 キャリッジ

108 (B k、S、C、M、Y) インクタンク

109 ガイドレール

111 搬送ベルト

112、113 ローラ

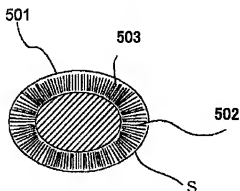
114 レジストローラ

115 ガイド板

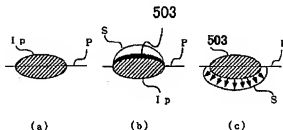
116 ストッカ

126 プリント部

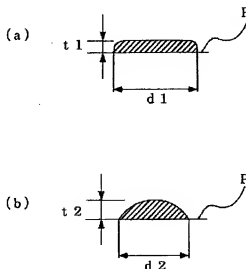
【図1】



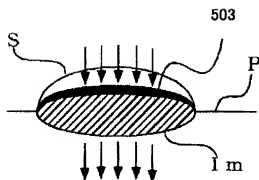
【図2】



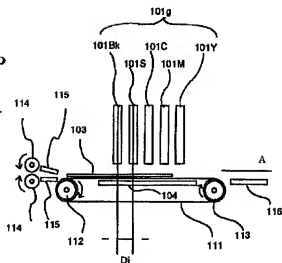
【図3】



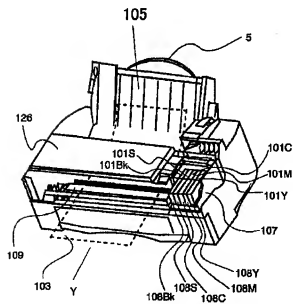
【図4】



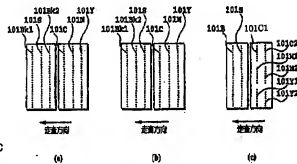
【図5】



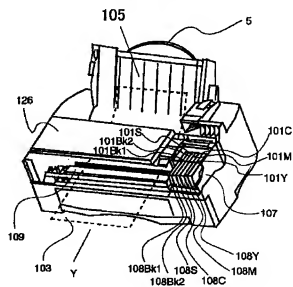
【図6】



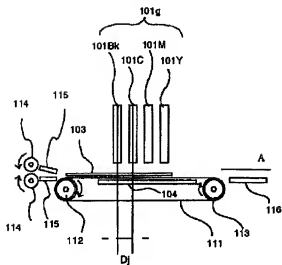
【図7】



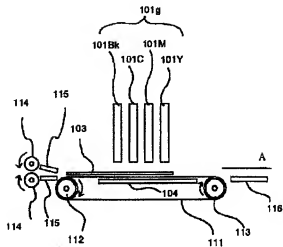
【図8】



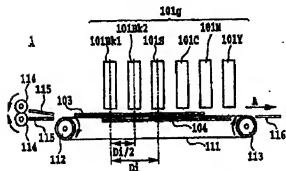
【図 9】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

(72)発明者 坪井 仁  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA05 FA03 FC01 FC02 HA44  
ZH086 BA01 BA53 BA55 BA57 BA59  
BA60 BA62  
4J039 AD00 AD01 AD03 AD08 AD09  
AD10 AD14 AD15 AE07 BA04  
BA15 BA17 BA18 BA19 BE01  
BE02 BE12 CA06